



**Ana Sofia
Madureira Bruno**

Síntese e estudos estruturais de novos materiais luminescentes

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor Paulo Jorge de Almeida Ribeiro Claro, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT, do FSE e do
POCI-2010 no âmbito do III Quadro
Comunitário de Apoio.

Aos meus avós.

“Experience is what you get when you don’t get what you want.”

Dan Stanford

o júri

Presidente

Doutor António Mendes dos Santos Moderno

Professor Catedrático do Departamento de Didáctica e Tecnologia Educativa da Universidade de Aveiro

Doutor António Marinho Amorim da Costa

Professor Catedrático da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutor José Joaquim Cristino Teixeira Dias

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor João Paulo Gil Lourenço

Professor Auxiliar do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve

Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves

Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (Orientadora)

Doutor Paulo Jorge de Almeida Ribeiro Claro

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (Co-orientador)

agradecimentos

Esta dissertação constitui uma experiência muito importante tanto a nível pessoal como profissional. Para além de ter aprendido como é a vida no laboratório e de um cientista, tive também a possibilidade de fazer parte de diversos encontros e congressos, nacionais e internacionais que me permitiram conhecer outras áreas, outros investigadores. Tudo isto, só foi possível devido à contribuição de um conjunto de pessoas às quais quero agradecer individualmente e a quem dedico este trabalho.

Agradeço, em primeiro lugar, aos meus orientadores, Doutora Isabel Gonçalves e Doutor Paulo Ribeiro Claro, pelo incentivo e apoio na realização desta tese de doutoramento.

Agradeço ao Professor Doutor João Rocha que concedeu as condições para a realização deste trabalho.

Ao CICECO e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço os financiamentos que me concederam.

Agradeço ao Professor Doutor Luís Carlos e à Doutora Rute Sá Ferreira, pela gentileza e simpatia demonstradas ao longo de todo o trabalho, bem como pela realização dos ensaios de fotoluminescência e discussão dos mesmos. À Sónia Nobre e ao Carlos Vicente, agradeço a disponibilidade para colaboração em alguns pontos do trabalho.

Agradeço à Doutora Anabela Valente pela realização de estudos de adsorção.

Agradeço ao Doutor Martyn Pillinger pelos ensinamentos e entreajuda.

Agradeço ao Doutor Filipe Paz pelas análises de DRX de cristal único, dela sua incansável disponibilidade e acesso a alguns artigos necessários à realização deste trabalho.

Agradeço à Doutora Paula Ferreira pelo apoio, sugestões, simpatia e esclarecimentos.

Agradeço à Dora Santos, Mónica Tavares e Maria Isabel Santos, pela ajuda sempre simpática.

Agradeço à Dr^a Celeste Azevedo, à Dr^a Maria Fernanda Lucas, à Dr^a Manuela Marques, à Dr^a Paula Esculcas, à Doutora Paula Brandão, ao Doutor Luís Mafra, ao Dr Hilário Tavares e à Eng^a Conceição Almeida do Instituto de Tecnologia Química e Biológica, que permitiram o acesso a diversas técnicas e/ou serviços, pela disponibilidade, apoio e importantes esclarecimentos adicionais. Agradeço também ao Sr Morais, ao Sr Cândido, à Sr^a Margarete, ao Tiago, ao Sr Ivo e ao Miguel a sua disponibilidade permanente na resolução de alguns problemas com material ou reagentes.

Agradeço à Doutora Rosário Soares, Dr^a Sara Ribeiro e ao Dr Eugénio Soares, que me acolheram nas instalações do LCA, e também pelo acesso às técnicas de DRX de pós e ICP-AES.

Agradeço aos meus colegas que me acolheram inicialmente, José Alberto, Sandra Cruz, Ana Sousa Dias, Sandra Gago, Susana Braga, Angela Pereira, Mariela Nolasco.

agradecimentos (cont.)

Agradeço a todos os meus colegas do Departamento de Química e do LCA, especialmente ao Bernardo Monteiro, Cláudia Pereira, Penka Girginova, Ana Estrada, Paula Soares, Isabel Vieira, Márcia Neves, Filipe Santos, Carlos Granadeiro, Duarte Ananias, Mariana Sardo, Sérgio Lima, Salete Balula, Luís Silva, Patricia Neves, Joana Marques, Patricia Silva, Tatiana Amarante, Alichandra Castor, Gil Gonçalves, Ricardo Pinto, João Rodrigues, Lina Carvalho e Joana Coimbra. Agradecendo em especial à minha companheira de batalha, Catarina Coelho que apesar dos altos e baixos esteve sempre lá, com um ombro amigo e palavras de apoio, e ainda muitas sugestões.

Agradeço aos meus pais e à minha irmã pelo apoio e carinho e por fim ao meu “desorientador” João Vieira Fino, que me mostrou um outro mundo, e aos meus amigos, Fernando, Paulo, Catarina, Nelson, Ana, Rui, Miguel, Álvaro, Benilde, Rui R., José e Mário, pela paciência e força.

palavras-chave

Complexos de lantanídeos, β -dicetonato, MCM-41, imobilização, impregnação, luminescência

resumo

A presente dissertação teve como objectivo a síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de complexos livres e/ou imobilizados no material mesoporoso MCM-41.

Na primeira parte estudaram-se complexos do tipo, $\text{Eu}(\text{NTA})_3\text{L}_2$, onde NTA corresponde ao β -dicetonato 1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoro-acetonato, e L_2 aos ligandos bidentados de azoto derivados do pirazolilpiridina e L aos ligandos monodentados (etil-4-piridilacetato, água, piridina e metilfenilsulfóxido). Alguns destes ligandos foram imobilizados e/ou impregnados no MCM-41, tendo-se posteriormente complexado o fragmento $\text{Eu}(\text{NTA})_3$.

Na segunda parte estudou-se o efeito do contra-íão no complexo $\text{C}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$, usando os catiões (C): tetrabutylamónio $[\text{NBu}_4]^+$, 1-butil-3-metilimidazolilo $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ e 1-butil-3-metilpiridínio $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$. O anião $[\text{Eu}(\text{NTA})_4]^-$ foi imobilizado no MCM-41 derivatizado com grupos 1-propil-3-metilimidazolilo.

Todos os complexos preparados foram caracterizados pelas técnicas de análise elementar, termogravimetria, espectroscopias vibracionais (Infravermelho e Raman) e de ressonância magnética nuclear, e os materiais preparados foram adicionalmente analisados por difracção de raios-X de pó e ressonância magnética nuclear de estado sólido. Foram também estudadas as propriedades fotoluminescentes dos compostos, e para facilitar a análise dos resultados, nalguns casos foram preparados e caracterizados os compostos análogos de gadolínio.

keywords

Lanthanide complexes, β -diketonate, MCM-41, immobilization, impregnation, luminescence

abstract

The aim of this thesis was the synthesis and characterization of luminescent lanthanide complexes and their immobilization in the mesoporous material MCM-41.

In the first approach, complexes of the type $\text{Eu}(\text{NTA})_3\text{L}_2$ were studied, where NTA is 1-(2-naphthoyl)-3,3,3-trifluoroacetate, L_2 is a chelating (bidentate) nitrogen ligand derived from pyrazolylpyridine and L is a monodentate ligand (ethyl[3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl]acetate, water, pyridine and phenyl methyl sulfoxide). Some of these ligands were immobilized and/or impregnated in MCM-41, and the fragment $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ was subsequently complexed.

In the second approach, the effect of the counter ion in the complex $\text{C}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ was studied, using the cations (C^+): tetrabutylammonium $[\text{NBu}_4]^+$, 1-butyl-3-methylimidazolium $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ and 1-butyl-3-methylpyridinium $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$. The anion $[\text{Eu}(\text{NTA})_4]^-$ was immobilized in MCM-41 derivatized with 1-propyl-3-methylimidazolium groups.

All complexes were characterized by elemental and thermogravimetric analyses, vibrational (Infrared and Raman) and nuclear magnetic resonance spectroscopies, and the derivatized materials were additionally studied by X-ray powder diffraction and solid state NMR. The photoluminescence properties of the complexes and the derivatized materials were studied, and in order to analyze the results, in some cases, analogous gadolinium-containing compounds were prepared and characterized.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE ABREVIATURAS.....	13
ARTIGOS PUBLICADOS	15
Capítulo I. INTRODUÇÃO GERAL	17
LANTANÍDEOS	18
CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DOS LANTANÍDEOS	20
Características espectroscópicas do európio(III)	23
β -dicetonatos de európio(III)	24
<i>Tris</i> (β -dicetonato) de európio(III)	25
<i>Tetraquis</i> (β -dicetonato) de európio(III)	27
QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	29
Materiais mesoporosos	30
MCM-41	30
Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos	32
Complexos de tris e tetraquis(β -dicetonato) de európio(III) em materiais	35
LINHAS ORIENTADORAS DO TRABALHO	38
BIBLIOGRAFIA	40
CAPÍTULO II. ESTUDO DE COMPLEXOS DE TRIS(β-DICETONATO) COM LIGANDOS PIRAZOLILPIRIDINA ANCORADOS NO MCM-41	47
INTRODUÇÃO.....	48
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
Síntese e caracterização dos complexos modelo	50
Estrutura cristalina do complexo Gd(NTA) ₃ (pypzacetato) (1b).....	51
Síntese e caracterização dos materiais suportados.....	55
Estudos de fotoluminescência.....	61
CONCLUSÕES	65
BIBLIOGRAFIA	66
CAPÍTULO III. ESTUDO DE COMPLEXOS DE TRIS(β-DICETONATO) COM LIGANDOS PIRAZOLILPIRIDINA IMPREGNADOS NO MCM-41	69
INTRODUÇÃO.....	70
RESULTADOS E DISCUSSÃO	71

Síntese e caracterização dos complexos modelo	71
Síntese e caracterização dos materiais suportados	74
Estudos de fotoluminescência	81
CONCLUSÕES	87
BIBLIOGRAFIA	88

CAPÍTULO IV. ESTUDO DE COMPLEXOS DE TRIS(β -DICETONATO) COM GRUPOS PIRIDILO ANCORADOS NO MCM-41

91

INTRODUÇÃO	92
RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
Síntese e caracterização dos complexos modelo	94
Síntese e caracterização dos materiais suportados	97
Estudos de fotoluminescência	108
CONCLUSÕES	116
BIBLIOGRAFIA	117

CAPÍTULO V. ESTUDO DE COMPLEXOS DE TETRAQUIS(β -DICETONATO) DE EURÓPIO(III) COM CONTRA-ÍONS DE TETRABUTILAMÔNIO, PIRIDÍNIO, IMIDAZOLILO E IMIZADOLILO ANCORADOS NO MCM-41

119

INTRODUÇÃO	120
Resultados e discussão	121
Síntese e caracterização dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (13), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (14) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Ln}(\text{NTA})_4]$ $\{\text{Ln(III)} = \text{Eu(15a)}, \text{Gd(15b)}\}$	121
Estruturas cristalinas dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (13), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (14) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Gd}(\text{NTA})_4]$ (15b)	125
Síntese e caracterização dos materiais suportados	133
Estudos de fotoluminescência	141
Conclusões	151
Bibliografia	152

CAPÍTULO VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS

155

CAPÍTULO VII. PARTE EXPERIMENTAL

159

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	162
------------------------------	-----

Linha de vácuo/azoto.....	162
Secagem de solventes.....	162
MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	163
Análise Elementar	163
Análise Termogravimétrica (TGA)	163
Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	163
Espectroscopias vibracionais.....	164
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	165
<i>RMN de Líquidos (^1H e ^{13}C)</i>	<i>165</i>
<i>RMN de Estado Sólido (^{13}C e ^{29}Si).....</i>	<i>166</i>
Isotérmicas de equilíbrio de adsorção e dessorção dos materiais	168
Difracção de raios-X de pós (DRX)	170
Difracção de raios-X de cristal único.....	170
Espectroscopia UV-Vis.....	171
Estudos de Fotoluminescência.....	171
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS E MATERIAIS	174
$\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu (1a)}, \text{Gd(1b)}\}$	174
$\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ (1a)	175
$\text{Gd}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ (1b).....	175
Difracção de Raios-X de cristal único do complexo $\text{Gd}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ (1b).....	175
MCM-41	176
MCM-41-PP	176
MCM-41-PP/ $\text{Ln}(\text{NTA})_3$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu (2a e 3a)}, \text{Gd (2b e 3b)}\}$	177
MCM-41-PP/ $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ (2a)	178
MCM-41-PP/ $\text{Gd}(\text{NTA})_3$ (2b).....	178
MCM-41-PP/ $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ (3a)	178
MCM-41-PP/ $\text{Gd}(\text{NTA})_3$ (3b).....	178
$\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzH})$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu (4a)}, \text{Gd (4b)}\}$	178
$\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{pypzH})$ (4a).....	179
$\text{Gd}(\text{NTA})_3(\text{pypzH})$ (4b).	179
pypzacetato-MCM-41 (5)	179
$\text{Ln/pypzacetato-MCM-41}$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu (6a)}, \text{Gd (6b)}\}$	180
$\text{Eu/pypzacetato-MCM-41}$ (6a).....	180
$\text{Gd/pypzacetato-MCM-41}$ (6b).....	180

Eu(NTA) ₃ (py) ₂ (7).....	180
Eu(NTA) ₃ (MPSO) ₂ (8)	181
3-trietoxissililpropilo 4-piridilacetamida (TESPIR) (9')	181
MCM-41-PIR (9)	182
Ln(NTA) ₃ (H ₂ O)(MCM-41-PIR) {Ln(III) = Eu (10a), Gd (10b)}.....	182
Eu(NTA) ₃ (H ₂ O)(MCM-41-PIR) (10a).....	182
Gd(NTA) ₃ (H ₂ O)(MCM-41-PIR) (10b)	182
Ln(NTA) ₃ (py)(MCM-41-PIR) {Ln(III) = Eu (11a), Gd (11b)}	183
Eu(NTA) ₃ (py)(MCM-41-PIR) (11a)	183
Gd(NTA) ₃ (py)(MCM-41-PIR) (11b)	183
Ln(NTA) ₃ (MPSO)(MCM-41-PIR) {Ln(III) = Eu (12a), Gd (12b)}.....	183
Eu(NTA) ₃ (MPSO)(MCM-41-PIR) (12a).....	183
Gd(NTA) ₃ (MPSO)(MCM-41-PIR) (12b)	183
[NBu ₄][Eu(NTA) ₄] (13)	184
[C ₄ mim][Eu(NTA) ₄] (14).....	184
[C ₄ mpy][Eu(NTA) ₄] (15a).....	185
[C ₄ mpy][Gd(NTA) ₄] (15b)	186
Difracção de Raios-X de cristal único dos complexos [NBu ₄][Eu(NTA) ₄] (13), [C ₄ mim][Eu(NTA) ₄] (14) e [C ₄ mpy][Gd(NTA) ₄] (15b).....	186
MCM-41 funcionalizado com grupos cloropropilsililo (MCM-41-Clpropilo) (16) .	187
MCM-41-C ₃ mim (17)	189
C ₃ mim-trimetoxissilano (17')	189
MCM-41-C ₃ mim /Eu(NTA) ₄ (18).....	189
BIBLIOGRAFIA	190

ANEXO 1. ESQUEMAS DOS COMPLEXOS MODELO E MATERIAIS APRESENTADOS NOS CAPÍTULOS II E III i

ANEXO 2. ESQUEMAS DOS COMPLEXOS MODELO E MATERIAIS APRESENTADOS NOS CAPÍTULOS IV E V ii

LISTA DE ABREVIATURAS

- as** – Vibração antissimétrica
- br** – Banda larga em RMN ou IV (de *broad*)
- Buⁱ** – *iso*-butilo
- Bu^t** – *ter*-butilo
- CCDB** – de *Cambridge Crystallographic Data Centre*
- CP MAS** – Polarização cruzada com rotação segundo o ângulo mágico (de *cross polarization with magic angle spinning*)
- C₄mim** – Butilmetilimidazolilo
- C₄mpy** – Butilmetilpiridínio
- d** – Duplete em RMN
- DRX** – Difraccção de raios-X de pós
- DSC** – Calorimetria Diferencial de Varrimento (de *differential scanning calorimetry*)
- Et** – Etilo
- fwhm** – Largura da banda a meia altura (de *full width at half maximum*)
- FT** – Transformada de Fourier (de *Fourier Transform*)
- ICDD** – de *the international centre for diffraction data*
- IV** – (espectroscopia de) Infravermelho
- K** – Kelvin (Unidade S.I. de temperatura)
- k_r** – Probabilidade de transição radiativa
- k_{nr}** – Probabilidade de transição não radiativa
- LI** – Líquido iónico
- Ln** – Lantanídeo
- m** – Banda média em IV (de *medium*) ou multiplete em RMN
- MAS** – Rotação segundo um ângulo mágico (de *Magic Angle Spinning*)
- Me** – Metilo
- MCM-41** – de *Mobil Composition of Matter No. 41*
- MPSO** – Metilfenilsulfóxido
- NBu₄** – Tetrabutylamónio
- NTA** – 1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetato
- ppm** – Partes por milhão

Prⁱ – *iso*-propilo

py – Piridina

pz – Pirazolilo

q – Eficiência quântica em fotoluminescência ou quarteto em RMN

RMN – Ressonância magnética nuclear

s – Banda forte em IV (de *strong*) ou singuleto em RMN

sh – Ombro em IV (de *shoulder*)

sim – Vibração simétrica

t – Tripleto em RMN

TA – Temperatura ambiente

TGA – Análise termogravimétrica (de *termogravimetric analysis*)

THF – Tetrahidrofurano

TMS – Tetrametilsilano

u.a. – Unidades arbitrárias

UV-Vis – (espectroscopia de) Ultravioleta-visível

vs – Banda muito forte em IV (de *very strong*)

w – Banda fraca em IV (de *weak*)

β-dicet – β-dicetonato

δ – Desvio químico em RMN, vibração de deformação no plano em espectroscopia vibracional

λ – Comprimento de onda

v – Vibração de elongação

$\tilde{\nu}$ – Número de onda

φ – Rendimento quântico absoluto de emissão

τ – Tempo de vida

ARTIGOS PUBLICADOS

O trabalho descrito nesta tese permitiu a escrita dos seguintes artigos:

Synthesis, characterisation and luminescence properties of MCM-41 impregnated with an Eu^{3+} β -diketonate complex

Sofia M. Bruno, Rute A. Sá Ferreira, Luís D. Carlos, Martyn Pillinger, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S. Gonçalves, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113 (2008) 453.

MCM-41 derivatised with pyridyl groups and its use as a support for luminescent europium(III) complexes

Sofia M. Bruno, Ana C. Coelho, Anabela A. Valente, Rute A. Sá Ferreira, Luís D. Carlos, Martyn Pillinger, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S. Gonçalves, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2008) 3786.

Structural and photoluminescence studies of a europium(III) tetrakis(β -diketonate) complex with tetrabutylammonium, imidazolium, pyridinium and silica-supported imidazolium counterions

Sofia M. Bruno, Rute A. Sá Ferreira, Filipe A. Almeida Paz, Luís D. Carlos, Martyn Pillinger, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S. Gonçalves, *Inorganic Chemistry*, submetido.

Luminescent materials comprising lanthanide(III) β -diketonate complexes immobilized in a mesostructured ligand-silica

Sofia M. Bruno, Rute A. Sá Ferreira, Luís D. Carlos, Filipe A. Almeida Paz, Martyn Pillinger, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S. Gonçalves (*em preparação – fase final*).

Capítulo I

INTRODUÇÃO GERAL

ÍNDICE

LANTANÍDEOS	18
CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DOS LANTANÍDEOS	20
Características espectroscópicas do európio(III)	23
β-dicetonatos de európio(III)	24
<i>Tris(β-dicetonato) de európio(III)</i>	25
<i>Tetraquis(β-dicetonato) de európio(III)</i>	27
QUÍMICA DOS MATERIAIS	29
Materiais mesoporosos	30
MCM-41	30
Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos	32
Complexos de tris e tetraquis(β-dicetonato) de európio(III) em materiais .	35
LINHAS ORIENTADORAS DO TRABALHO	38
BIBLIOGRAFIA	40

LANTANÍDEOS

Os metais f que são também constituídos pelos actínídeos e os lantanídeos. Estes elementos encontram-se na parte inferior da tabela periódica, e estão separados dos restantes elementos devido à semelhança de propriedades que os caracterizam. Os metais f , como o próprio nome indica, são os únicos elementos que preenchem as orbitais f ¹.

Os lantanídeos (Ln) são os quatorze elementos, localizados na tabela periódica do lantânio (La) ao lutécio (Lu). Estes elementos têm propriedades químicas semelhantes às dos elementos do grupo do escândio (escândio, ítrio e lantânio) e por essa razão podem ser todos estudados em conjunto. Relativamente ao lantânio, os lantanídeos distinguem-se deste elemento pela ocupação da subcamada $4f$. O preenchimento progressivo das orbitais $4f$ ao longo do período está na origem da contracção lantanídica, que se caracteriza por uma contracção do raio atómico com o aumento do número atómico¹. Devido à blindagem das orbitais $4f$, estes elementos têm características espectroscópicas próprias², que serão descritas mais à frente.

O seu estado de oxidação mais estável é o III, devido ao facto das suas três primeiras energias de ionização serem baixas. Os iões lantanídeos têm densidades de carga relativamente elevadas e ligações de natureza electrostática forte², os que têm electrões desemparelhados apresentam cor e são paramagnéticos (Tabela 1.1)³. Aos iões lantanídeos foi atribuída a configuração electrónica de valência do lantânio [Xe] 5d¹6s², mas nos complexos estes iões são d⁰. Podem coordenar-se a uma grande variedade de ligandos com diferentes números de coordenação, normalmente entre oito e dez².

Tabela 1.1. Estados de oxidação e cor dos iões Ln³⁺ dos lantanídeos³.

Elemento	Símbolo químico	Estados de Oxidação	Cor do ião Ln ³⁺
Lantânio	La	3	Incolor
Cério	Ce	3, 4	Incolor
Praseodímio	Pr	3, 4	Verde
Neodímio	Nd	3	Lilás
Prométio	Pm	3	Rosa
Samário	Sm	2, 3	Amarelo
Európio	Eu	2, 3	Rosa pálido
Gadolínio	Gd	3	Incolor
Térbio	Tb	3, 4	Rosa pálido
Disprósio	Dy	3	Amarelo
Hólmio	Ho	3	Amarelo
Érbio	Er	3	Lilás
Túlio	Tm	3	Verde
Itérbio	Yb	2, 3	Incolor
Lutécio	Lu	3	Incolor

Apesar de serem também chamados de “terras raras”, na realidade tratam-se de metais, e a maioria não são raros, sendo sim, difíceis de extrair. Podem ser encontrados na natureza individualmente, mas apresentam-se misturados em mais de cento e cinquenta minerais; os mais leves na monazita e bastnasita e os mais pesados na gadolinita, xenótimo e euxenita. Para obter os elementos puros, é necessário extrair em fase líquido-líquido ou recorrer a substituição aniónica. São contudo mais económicos que os metais nobres, facto importante do ponto de vista industrial.

Têm diversas aplicações, e particularmente devido às suas propriedades luminescentes têm utilidade em televisões a cores, ecrãs de computadores e lampadas fluorescentes, e também nas áreas da medicina, cirurgia, bioquímica e telecomunicações⁴. Os materiais luminescentes são também utilizados em biologia molecular, como sensores de proteínas⁵, no estudo da estrutura do DNA^{6,7} ou na produção de nanopartículas magnéticas⁷.

CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DOS LANTANÍDEOS

O espectro electromagnético está dividido em várias regiões, nomeadamente, a região da radiação ultravioleta (UV) entre os 180-380 nm, a luz visível entre os 380-780 nm e o infravermelho (IV) de 780-20 000 nm. O espectro visível apresenta diversas regiões conforme a cor que é percebida pelo olho humano⁸ (Figura 1.1).

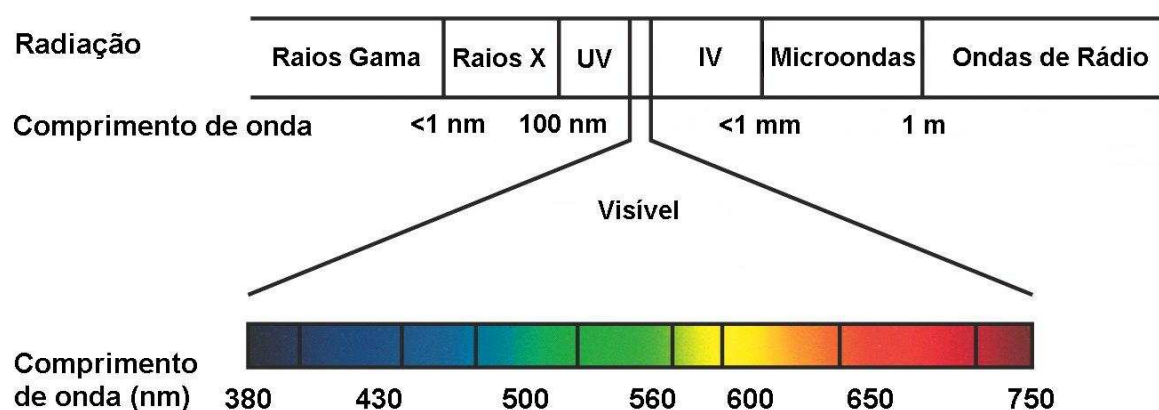


Figura 1.1. Espectro electromagnético, com destaque para a região do visível.

A absorção de radiação electromagnética na região ultravioleta-visível é devida a uma transição entre estados electrónicos, e corresponde à promoção de um electrão para um nível de energia superior onde a molécula passa para um estado excitado. São as regras de selecção que regulam as transições entre estados electrónicos, estas são proibidas quando ocorrem entre níveis com diferente multiplicidade de spin ou com a mesma paridade, isto é, que tenham as mesmas propriedades de simetria em relação ao centro de inversão. Esta regra é também conhecida por Regra de Laporte^{9,10}.

Qualquer espécie química que se encontra no estado excitado tende a relaxar até ao estado fundamental por transições radiativas e/ou não radiativas.

Em compostos orgânicos não radicalares (camada fechada) os estados de spin possíveis são o singuleto ou o tripleto. As transições radiativas possíveis são designadas por fluorescência ou fosforescência, consoante o spin do nível de partida. No primeiro caso, o estado excitado é singuleto e a transição é do tipo $S_1 \rightarrow S_0$ quase instantânea (tipicamente $\leq 10^{-5}$ segundos). No segundo caso, a molécula está no estado tripleto e a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é proibida pela regra atrás enunciada. A fosforescência ocorre por cruzamento intersistemas mas numa escala de tempo muito superior (10^{-4} a 10^4 segundos). A Figura 1.2 apresenta a sequência de processos que conduzem à fluorescência e à fosforescência em compostos orgânicos.

Em sistemas que envolvem iões metálicos, como na presente dissertação, os estados de spin acessíveis são mais variados e a emissão espontânea de radiação das espécies excitadas é normalmente designada apenas por luminescência

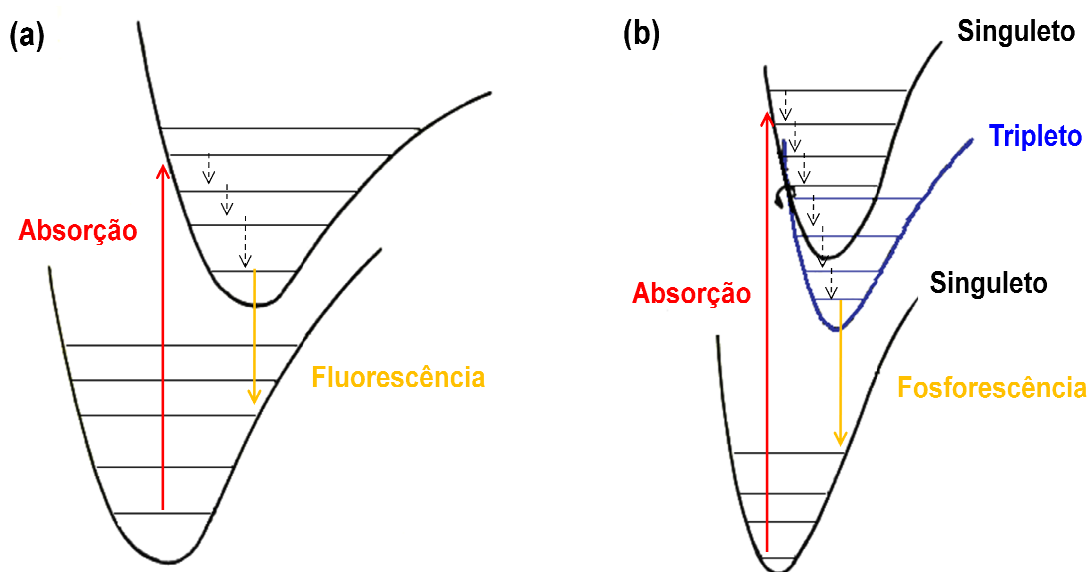


Figura 1.2. Esquema de processos que conduzem à: **(a)** fluorescência e **(b)** fosforescência. As transições a ponteados correspondem a processos não radiativos.

Quanto às transições não radiativas, nestas a desactivação ocorre por relaxação vibracional (transições entre níveis vibracionais) e do cruzamento intersistemas (transições entre os níveis vibracionais mais baixos de um estado electrónico excitado e os níveis vibracionais mais altos de outro estado electrónico de spin diferente)⁸.

O fenómeno físico de emissão espontânea de radiação de uma espécie excitada por radiação UV, visível ou IV é chamado de fotoluminescência¹¹.

Os lantanídeos apresentam características espectroscópicas específicas, devido à blindagem das orbitais 4f, com transições electrónicas proibidas que originam absortividades molares muito baixas (*ca.* 0,1 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) e bandas de emissão características.

A maioria dos lantanídeos são luminescentes, dependendo a emissão de luz da eficiência com que os seus estados excitados são preenchidos e minimizados os processos de desactivação não radiativa². Para melhorar as características luminescentes, podem utilizar-se técnicas de sensitização (Figura 1.3), que envolvem a excitação indirecta do ião lantanídeo através da coordenação de um cromóforo (normalmente chamado de antena) que tenha absorções numa gama de comprimentos de onda alargada (quando comparada com a absorção intrínseca do ião európio(III)) e a transfere do estado excitado do ligando para o nível de emissão do európio(III), por um processo de transferência de energia intramolecular chamado de “efeito antena”^{2,12}.

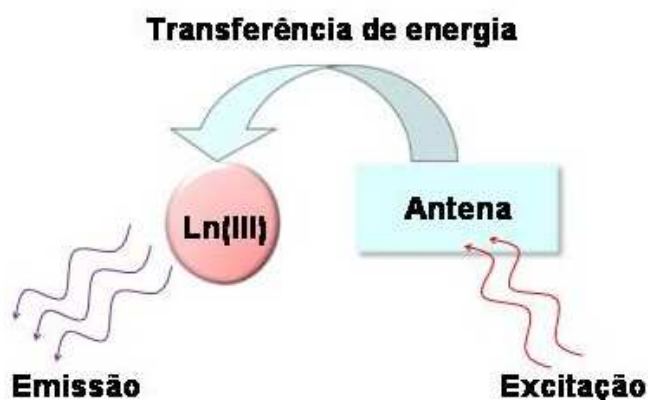


Figura 1.3. Processo de sensitização.

O cromóforo é a parte de uma molécula que permite a absorção de radiação a maiores comprimentos de onda no visível ou no UV próximo. Os cromóforos contêm frequentemente ligações do tipo π , pois a diferença de energia entre as orbitais moleculares π - π^* é menor que a separação habitual entre as orbitais σ - σ^* . Os sistemas aromáticos são muitas vezes utilizados como antenas, ainda que recentemente o uso de complexos com metais de transição tenha também mostrado ser eficaz^{2,11}.

Os lantanídeos têm tempos de vida do estado excitado elevados, na ordem dos microsegundos (para Yb e Nd) ou sub-milissegundos (para Eu e Tb), que resultam de não haver processos de desactivação eficazes².

Características espectroscópicas do európio(III)

O európio(III) emite na região do visível correspondente ao vermelho. O diagrama esquemático de alguns dos níveis de energia do európio(III) no estado fundamental, com configuração [Xe] $4f^6$, mostra a presença dos níveis fundamentais 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) e dos níveis excitados 5D , e a ordem de grandeza das energias envolvidas no desdobramento da configuração $4f^6$ do ião európio(III) (Figura 1.4). Os subníveis são também chamados de níveis de Stark.

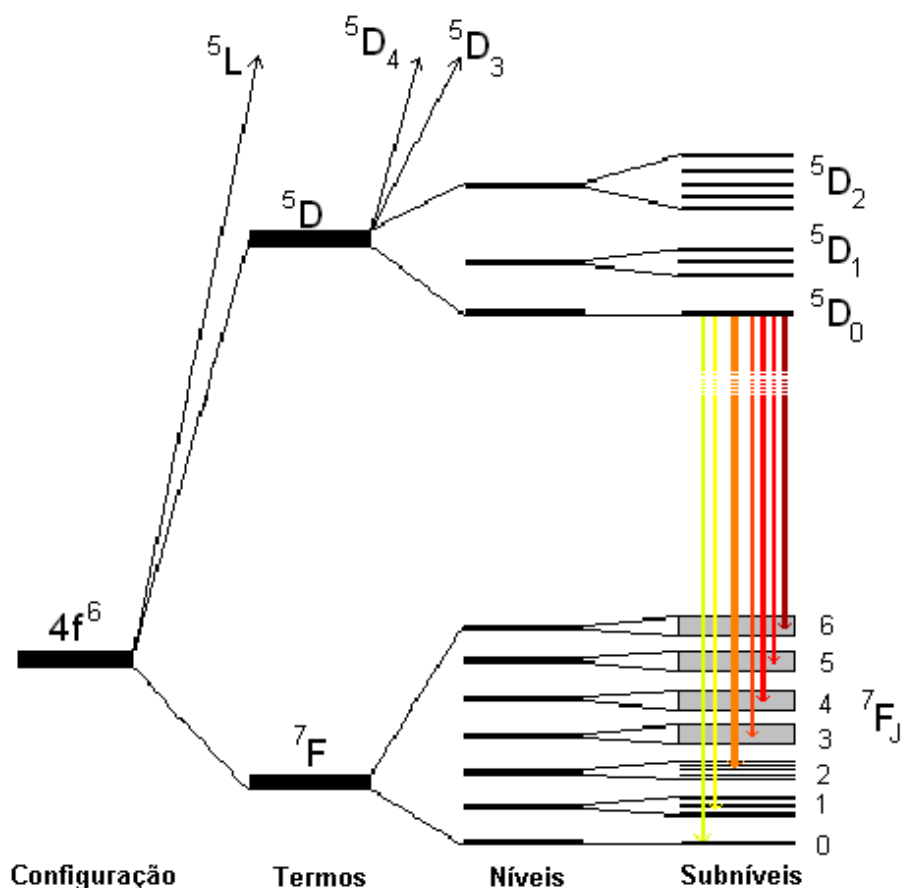


Figura 1.4. Diagrama parcial da estrutura energética do ião európio(III) na configuração $4f^6$.

Cada transição origina uma linha característica num determinado comprimento de onda (Tabela 1.2). As transições do nível não degenerado 5D_0 para os níveis $^7F_{1, 2, 4}$ são as mais intensas e as suas intensidades relativas são sensíveis ao ambiente local. Particularmente, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ tem um carácter hipersensível que reflete o ambiente de coordenação do európio(III)⁹.

Tabela 1.2. Transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ dos complexos de európio(III) em solução⁹.

Transição	Intervalo (nm)	Intensidade ^a
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	577 – 581	vw
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	585 – 600	s
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610 – 625	s-vs
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	640 – 655	vw
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680 – 710	m-s
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	740 – 770	vw
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	810 – 840	vw

^a Intensidades: vw - muito fraca, m - média, s- forte, vs – muito forte.

Os iões de európio(III) em sais inorgânicos ou em complexos, têm propriedades luminescentes características, com interesse para diversas aplicações, tais como: lasers, fibras amplificadoras, monitores, dispositivos fotovoltaicos e marcadores luminescentes¹³⁻¹⁸.

Contrariamente ao európio(III), o gadolínio(III) emite na região do ultravioleta, pelo que o estudo dos complexos isoestruturais de gadolínio(III), permite estudar apenas as emissões e absorções da parte orgânica dos complexos.

β-dicetonatos de európio(III)

O európio(III), tal como os restantes iões lantanídeos, forma complexos de coordenação com átomos dadores, pequenos e fortemente electronegativos, como oxigénio, azoto e enxofre¹⁹. Nos complexos de európio(III), podem existir até 8 ligações ao ião central.

Os β -dicetonatos são bons ligandos quelantes, sendo obtidos pela remoção de um dos prótons da β -dicetona. A β -dicetona tem grupos β -carbonilo, com dois prótons no átomo intermédio (Figura 1.5). A sua estrutura permite a existência de um equilíbrio tautomérico entre as formas cetónicas e enólicas.

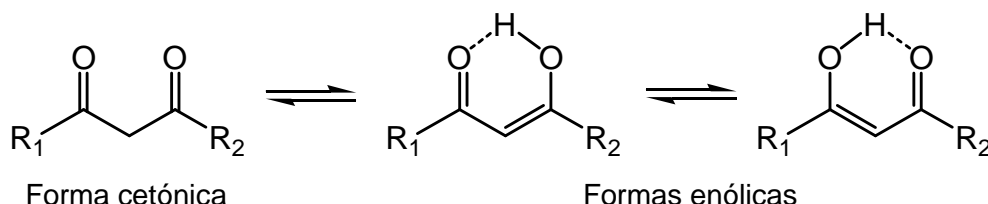


Figura 1.5. Tautomerismo das β -dicetonas^{20,21}.

O β -dicetonato mais simples, e também o mais conhecido, é o acetilacetonato (ACAC) em que os grupos R_1 e R_2 são metilos. A alteração dos grupos R_1 e R_2 permite adaptar as propriedades do ligando conforme o tipo de aplicação que se pretende.

Existe, uma grande variedade de β -dicetonatos que formam complexos de európio(III) (Figura 1.6). Nos trabalhos apresentados nesta dissertação, foi usado o β -dicetonato 1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoracetonato (NTA). A presença do trifluoreto reduz os processos de desactivação não radiativa (devido à presença de ligações C-F, em vez do vulgar grupo CH_3) e o hidrocarboneto aromático constituído por dois anéis benzénicos condensados fornece electrões em ressonância. A escolha destes grupos substituintes, deve-se ao facto de após vários estudos de fotoluminescência se ter verificado que a distribuição de carga no anel, a estrutura espacial e a hidrofobicidade do ligando, determinam a eficiência da transferência de energia do β -dicetonato para o európio(III)¹².

Tris(β -dicetonato) de európio(III)

Os complexos de tris(β -dicetonato) de európio(III), podem ser representados conforme se mostra na Figura 1.7.

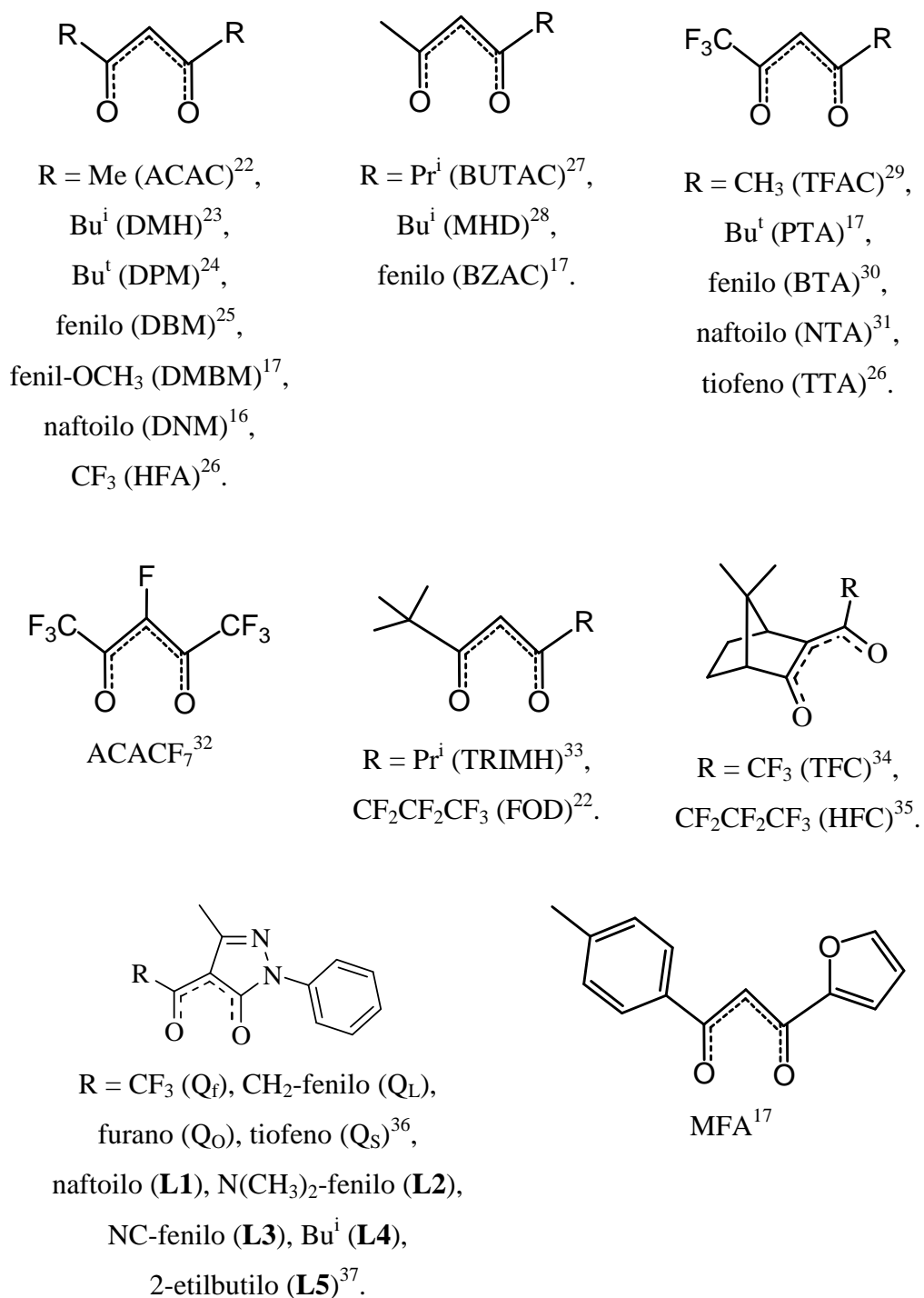


Figura 1.6. Exemplos de β -dicetonatos que formam complexos de európio(III).

Um vasto número de complexos podem ser preparados a partir do precursor tris(β -dicetonato) de európio(III) dihidratado, $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuja síntese envolve a reacção entre uma β -dicetona na presença de uma base e do sal de európio^{25,26,38}.

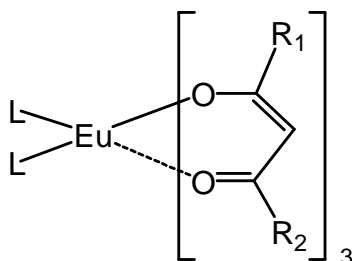


Figura 1.7. Estrutura dos complexos de tris(β -dicetonato) de európio(III).

As moléculas de água do complexo de $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ podem ser substituídas por ligandos mono ou bidentados, conforme a coordenação se efectua, respectivamente, por um átomo (*e.g.*, piridina³⁹, metilfenilosulfóxido⁴⁰), ou por dois átomos (*e.g.*, diazabutadieno⁴¹, 1,10-fenantrolina⁴², bipirimidina⁴², pirazolilpiridina⁴³ e 2,2'-bipiridina⁴⁴) de N, S ou O. Estes complexos têm particular interesse uma vez que exibem uma emissão eficiente, à temperatura ambiente, sob excitação ultravioleta^{17,18}.

Tetraquis(β -dicetonato) de európio(III)

Desde 1964 foram publicados diversos artigos sobre a síntese de complexos de tetraquis(β -dicetonato) de európio(III)¹⁷. Estes complexos envolvem 4 ligandos β -dicetonato, pelo que apresentam uma carga total negativa, sendo necessário um contra catião (Figura 1.8). Na literatura é possível encontrar diversos contra catiões, alguns exemplos são apresentados na Tabela 1.3.

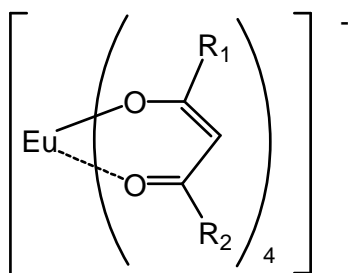
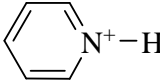
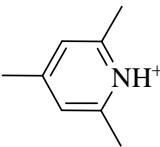
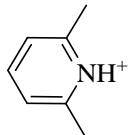
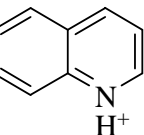
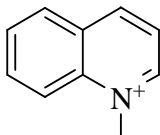
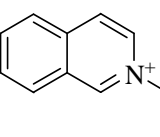
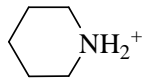
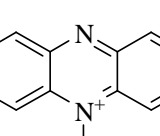
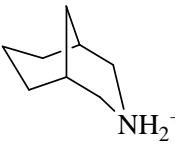
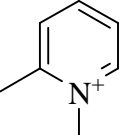


Figura 1.8. Estrutura dos aniões de tetraquis(β -dicetonato) de európio(III).

Tabela 1.3. Contra-íons utilizados em compostos de tetraquis(β -dicetonato) de európio(III).

Contra catião	Referência	Contra catião	Referência
Li^+	54		17,38
Na^+	38,54-56		
K^+	38,54		38
Rb^+, Cs^+	38		
R_2NH_2	17,31		38
R_3NH	38,17		
R_4N^+	31,38,57		17
NH_2^+	17		
$\text{Me}_2\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2^+)\text{NMe}_2$			38
$\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_4, \text{As}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	57		58
	17,31,38		
			38
	31		
	58		

A utilização de líquidos iônicos na preparação deste tipo de complexos é relativamente recente. Os líquidos iônicos são sais orgânicos com aniões e catiões, maiores e mais complexos que os sais comuns. O catião é normalmente orgânico e volumoso como: o imidazolilo, o piridínio ou os iões amônio, e o anião pode ser inorgânico ou um pequeno anião orgânico como: os hidretos (H^-), BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- e $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Os líquidos iônicos mais comuns contêm o catião 1-alkil-3-metilimidazolilo, abreviados por $[\text{C}_n\text{mim}]^+$. O interesse nos líquidos iônicos deve-se à possibilidade de estes serem utilizados como solventes para diversos compostos orgânicos e inorgânicos, e às suas propriedades (miscibilidade com água e outros solventes, dissolução de sais de metais,

polaridade, viscosidade, densidade, condutividade, etc) poderem ser alteradas de acordo com a escolha de um anião e de um catião apropriado⁴⁵. Devido a não serem inflamáveis, à elevada estabilidade térmica, química e radiolítica, e à baixa pressão de vapor, determinados líquidos iónicos começam a ser considerados em alternativa aos solventes orgânicos convencionais^{46,47}. O uso de líquidos iónicos no processamento de resíduos nucleares tem sido alvo de diversos estudos⁴⁸.

Os líquidos iónicos conferem um ambiente único no estudo das propriedades luminescentes dos complexos de lantanídeos em solução, devido a serem polares e solventes coordenantes fracos⁴⁸⁻⁵¹.

Duas publicações recentes mostram o potencial destes sistemas para o desenvolvimento de lasers ou materiais luminescentes. Na primeira, derivados de sol-gel luminescentes foram preparados por dopagem de um líquido iónico de imidazolilo com o complexo $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$, seguido de imobilização do líquido iónico numa rede de sílica⁵². No segundo exemplo, foram preparados cristais de líquidos iónicos luminescentes por coordenação de dois grupos de colesterol a um grupo imidazolilo, resultando num catião que se combina com o $[\text{Eu}(\text{NTA})_4]^-$ ⁵³.

QUÍMICA DOS MATERIAIS

A química dos materiais difere da química clássica, essencialmente por se dedicar ao estudo das interações de moléculas com dimensões que variam entre os nanómetros os centímetros, superiores às usuais. A investigação na química dos materiais ultrapassa as barreiras existentes entre os vários ramos da química clássica e combina os ramos da química orgânica, inorgânica e analítica, com os polímeros, a física e a biologia. O design e a síntese de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos com estrutura de poros controlada são importantes não só do ponto de vista académico, mas também industrial. Para muitas aplicações, o controlo preciso das dimensões dos poros, por vezes até às unidades de angstroms, delimita a barreira entre o sucesso e o insucesso⁵⁹.

Um material poroso consiste em átomos unidos por ligações químicas com cavidades entre si. Estes materiais são divididos em três famílias principais^{60,61}, de acordo com o tamanho do diâmetro do poro:

- (i) Microporosos, poros inferiores a 2 nm.
- (ii) Mesoporosos, poros entre 2 e 50 nm.
- (iii) Macroporosos, poros superiores a 50 nm.

Em materiais micro e mesoporosos ordenados, os espaços entre os átomos ligados têm um volume livre maior que uma esfera com 0,25 nm de diâmetro, e estão orientados de forma ordenada.

Materiais mesoporosos

A primeira síntese de um material mesoporoso ordenado foi publicada em 1969. Contudo, devido à falta de análise, as características únicas deste material não foram reconhecidas⁶². Em 1992, Beck e colaboradores da Mobil Research and Development Corporation descobriram uma nova família de materiais mesoporosos ordenados designados M41S^{63,64}. Desta família fazem parte três mesoestruturas ordenadas e bem definidas com diferentes arranjos, sendo elas o MCM-41 com estrutura hexagonal (Figura 1.9), o MCM-48 com estrutura cúbica e o MCM-50 com estrutura lamelar⁶⁵.

Na preparação de materiais mesoporosos ordenados de sílica são utilizados agentes directores de estrutura (surfactantes) e precursores inorgânicos⁶⁶. As características específicas destes materiais (elevada área de superfície e de volume do poro aliados a uma reduzida distribuição do tamanho do poro), preparados recorrendo a um agente estruturante, tornam-nos muito atractivos para aplicações em adsorção, catálise, química verde, óptica e nanotecnologia⁶⁷⁻⁷⁰.

Os materiais mesoporosos ordenados não estão necessariamente ordenados de um ponto de vista atómico, o termo ordenado é utilizado no contexto em que os poros estão dispostos regularmente. Alguns dos materiais mesoporosos ordenados mais conhecidos são o MCM-41, MCM-48, HMS (Hexagonal Mesoporous Silica, *wormlike*) e a família SBA (Santa Barbara)⁶⁶.

MCM-41

A sigla MCM-41 corresponde a Mobil Composition of Matter No. 41.⁶², este material apresenta mesoporos de sílica amorfa, que têm uma orientação hexagonal com diâmetros entre aproximadamente 15-100 Å, área de superfície muito elevada 600-1300 m² g⁻¹ e

volume poroso significativo (*ca.* $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)⁷¹ (Figura 1.9). As paredes entre os poros têm uma espessura de aproximadamente 1 nm, e são estruturalmente semelhantes às da sílica amorfa. Este material é termicamente estável até 650 °C. Os estudos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear para o núcleo de silício sugerem que 20 % (± 10 %) dos silícios no MCM-41, estão presentes como grupos silanol (Si-OH) à superfície do material⁷², que promovem a fixação de complexos inorgânicos ou organometálicos, reduzem a restrição da difusão dos reagentes e possibilitam a ocorrência de reacções envolvendo moléculas volumosas.



Figura 1.9. Representação artística do MCM-41⁶⁶.

A síntese do MCM-41 é realizada em meio básico, combinando uma fonte de sílica e um surfactante, sendo posteriormente calcinado. A estrutura e a dimensão dos poros estão intimamente relacionadas com as propriedades do surfactante, tais como o comprimento da cadeia carbonada. No seu mecanismo de reacção (Figura 1.10) considera-se que a estrutura é definida pela organização das moléculas do surfactante em cristais que servem de molde para a formação da estrutura do MCM-41. Este mecanismo é chamado de mecanismo do cristal líquido moldante (Figura 1.10) e pode ocorrer em dois percursos diferentes: (i) as espécies de silicato são depositadas entre os tubos de surfactante e depois condensam para formar a estrutura inorgânica (Figura 1.10, percurso a) ou (ii) a interacção das espécies silicato com o surfactante conduz ao ordenamento hexagonal (Figura 1.10, percurso b).

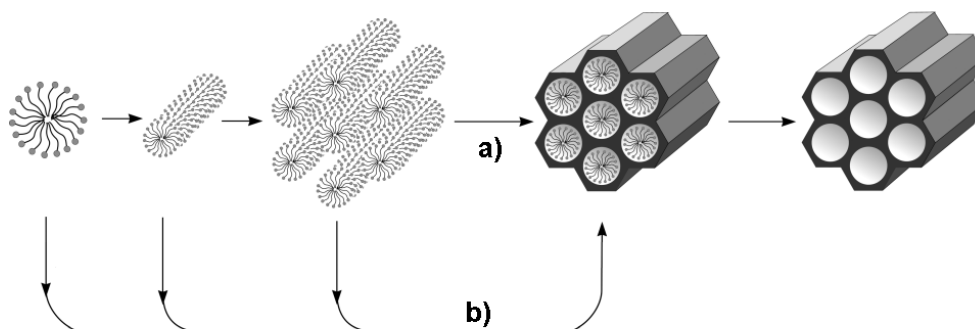


Figura 1.10. Possível mecanismo da formação do MCM-41⁷⁴.

O MCM-41 apresenta fortes potencialidades como material de suporte, por ser:

- (i) Não poluente;
- (ii) Não corrosivo;
- (iii) Um material ordenado com uma área superficial e volume de poros elevados, facilitando a funcionalização.

Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

A incorporação de ligandos orgânicos em materiais mesoporosos é bastante interessante devido à possibilidade de combinar a diversidade própria da química orgânica com as vantagens de um material inorgânico robusto e termicamente estável.

A preparação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, pode ser efectuada por diversos métodos, que podem ser divididos em:

- métodos de incorporação de ligandos após a síntese do material.
- métodos de incorporação durante a síntese do material.

Os métodos de incorporação de ligandos após a síntese do material são a impregnação e a infiltração química de vapor, que envolvem interacções fracas entre os ligandos e a superfície interna dos canais, e a ancoragem, que envolve a formação de ligações covalentes.

A impregnação consiste na lavagem do material sintetizado com uma solução do ligando orgânico que se quer incorporar e na infiltração química de vapor utiliza-se o estado de vapor. Um diâmetro de poro constante e a presença de grupos silanol contribuem para a formação de ligações de hidrogénio, que levam à retenção dos ligandos no material. Contudo, devido à retenção ocorrer por ligações fracas, os ligandos impregnados ou infiltrados podem ser extraídos do material em reacções subsequentes⁷³.

A ancoragem de ligandos orgânicos após a síntese de uma matriz de sílica é também chamada *grafting* (Figura 1.11). Este processo consiste geralmente, em primeiro lugar, na reacção de organossilanos ((R'O)₃SiR), podendo também ser usados clorossilanos (ClSiR₃) ou silazanos, (HN(SiR₃)₂), com os grupos silanol (SiOH) na superfície dos poros. Em seguida, se pretendido, os grupos funcionais reagem com os organossilanos ancorados. Este método tem a vantagem de, nas condições utilizadas, não afectar a mesoestrutura de sílica, havendo no entanto uma redução da porosidade do material híbrido (dependendo do tamanho do ligando orgânico e da quantidade de ligando orgânico ancorado). Contudo, se

os organossilanos reagirem preferencialmente na entrada dos poros no início do processo de ancoragem, a difusão dos grupos orgânicos para o centro dos poros será dificultada, o que leva a uma distribuição não homogênea e à ancoragem de baixas quantidades de ligando. Em casos extremos, isto é, quando forem usadas espécies orgânicas muito volumosas, pode ocorrer a completa obstrução dos poros⁷⁴.

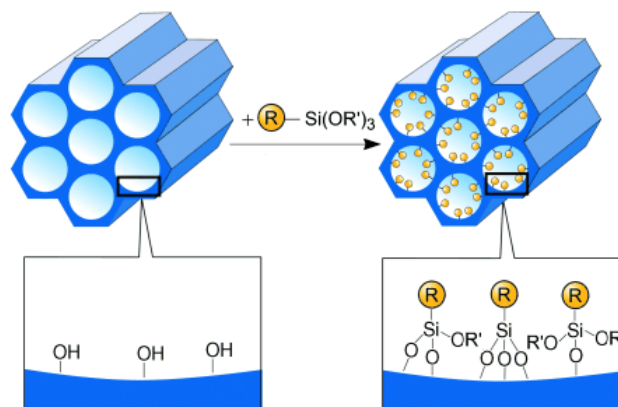


Figura 1.11. Método de impregnação⁷⁴.

Nos métodos de incorporação de ligandos durante a síntese do material, podemos considerar a co-condensação e a preparação de organossilicas periódicas mesoporosas (PMOs).

A co-condensação, também chamada de *one-pot synthesis* (Figura 1.12), consiste na reacção simultânea de espécies de tetraalcoxissilanos $(\text{RO})_4\text{Si}$ com trialcoxissilanos terminais $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$, na presença de agentes directores de estrutura (surfactantes) levando à formação de materiais com resíduos orgânicos incorporados, que podem ser grupos alquilo, tiol, amino, ciano/isociano, vinilo/alilo, organofosfinas, alcóxido ou aromáticos⁷⁴. O uso de agentes directores de estrutura, já conhecidos da preparação de materiais mesoporosos de sílica, permite que os materiais híbridos sejam preparados de tal forma que os grupos orgânicos fiquem orientados para dentro dos poros. Neste método, os ligandos orgânicos são componentes da matriz de sílica, pelo que não ocorre o problema de obstrução dos poros. Verifica-se também que a distribuição dos ligandos é geralmente mais homogênea do que nos materiais sintetizados pelo método de impregnação. Contudo, o grau de ordem mesoscópica decresce com o aumento da concentração do $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ na mistura reaccional, o que origina uma diminuta quantidade de ligandos impregnados. Isto acontece porque o aumento da concentração do $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ na mistura reaccional favorece

as reacções de homocondensação. Estas reacções, também chamadas de policondensação, ocorrem quando duas moléculas, sendo uma o grupo silanol, reagem formando um polímero. De qualquer forma o aumento da quantidade de ligandos impregnados leva a uma redução do diâmetro, volume e área de superfície específica dos poros. Outra desvantagem deste processo é a necessidade de utilização de métodos de extracção, sendo a calcinação desaconselhada na maioria dos casos, para preservar os ligandos orgânicos aquando da remoção do surfactante⁷⁴.

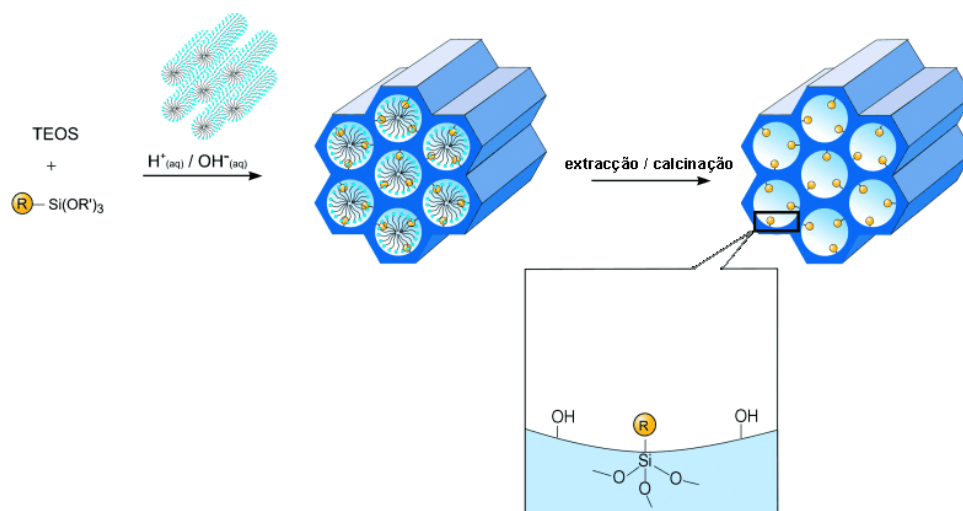


Figura 1.12. Método de co-condensação⁷⁴.

A incorporação de ligandos orgânicos pode também ser feita utilizando a preparação de organossilicas periódicas mesoporosas (PMOs) (Figura 1.13a), usando precursores orgânicos bissililados $(R'O)_3Si-R-Si(OR')$ ⁷⁵ (Figura 1.13b), que têm os grupos orgânicos R incorporados nas paredes dos poros de forma homogénea, não sendo por isso utilizados processos de pós-síntese, como nos métodos anteriores. Também são utilizados surfactantes como agentes directores de estrutura, tal como na preparação de matrizes de sílica. O uso de precursores orgânicos bissililados permite a construção de uma nova classe de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos mesoestruturados, os PMOs. Nestes materiais é possível obter uma maior quantidade de ligando orgânico homogeneamente disperso e mais acessível para modificações posteriores. Estes materiais são caracterizados por terem áreas de superfície interna maiores (até $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), assim como melhor estabilidade térmica mas geralmente apresentam sistemas de poros ordenados periodicamente com uma distribuição de diâmetro do poro relativamente larga. Os PMOs têm aplicações em diversas áreas como a catálise, adsorção, cromatografia, electrónica, sensores, nanoelectrónica ou na preparação de sistemas de libertação de compostos activos^{66,74}.

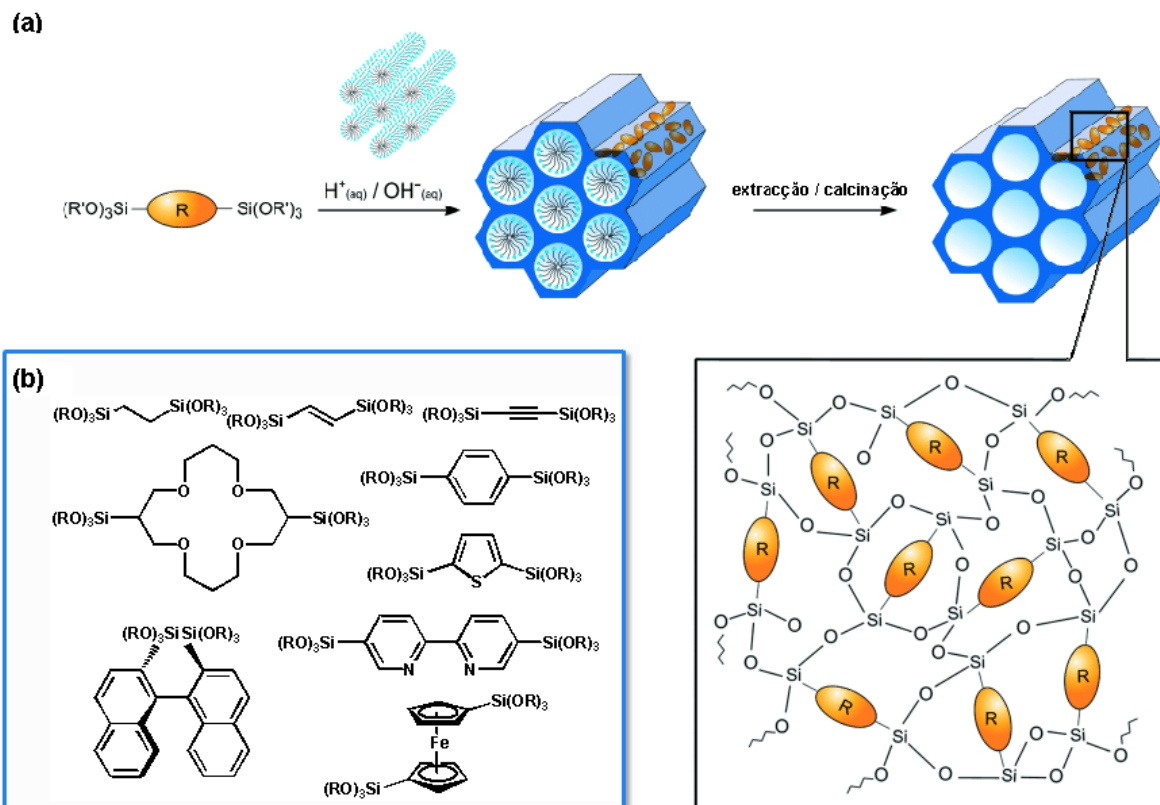


Figura 1.13. (a) Preparação de PMOs⁷⁴. (b) Exemplos de precursores orgânicos utilizados na preparação de PMOs.

Complexos de tris e tetraquis(β -dicetonato) de európio(III) em materiais

Apesar dos progressos feitos na síntese e propriedades luminescentes dos complexos de tris e tetraquis(β -dicetonato) de európio(III), eles têm sido excluídos de aplicações práticas devido essencialmente às suas propriedades mecânicas e baixas estabilidades térmica e fotoquímica. De forma a ultrapassar estas desvantagens, os complexos de lantanídeos são incorporados em hospedeiros inorgânicos, orgânicos ou híbridos inorgânicos-orgânicos por diversos processos⁷⁶⁻⁷⁹. Exemplos de hospedeiros utilizados incluem ciclodextrinas^{44,80,81}, cristais líquidos⁸², híbridos derivados de sol-gel^{83,84}, zeólitos⁸⁵, materiais mesoporosos^{67,68} e também polímeros⁵⁴, como o polimetilmetacrilato, polivinilpirrolidona, poliestireno, poli(aril β -dicetona), poli(*p*-benzoil-acetilestireno) e também resinas com grupos epóxido.

O interesse na imobilização destes complexos, especificamente no MCM-41 deve-se ao facto de haver melhoria da fotoestabilidade sob radiação UV e de aumentar a transferência de energia do ligando para o metal, obtendo-se um maior rendimento quântico de emissão.

Nestes materiais, a natureza da interacção entre a superfície do hóspede e os ligandos coordenados aos iões lantanídeos (ancorados covalentemente ou por ligações fracas) tem um papel determinante no processo de transferência de energia⁸⁶.

Os exemplos de complexos de tris(β -dicetonato) de európio(III) impregnados e/ou imobilizados em materiais encontrados na literatura, incluem os β -dicetonatos: TTA (2-tenoiltrifluoracetato)⁸⁷⁻⁸⁹, THD (2,2,6,6-tetrametil-3,5-hepta-acetonato)⁹⁰⁻⁹², DBM (dibenzoilmetano)^{17,92-96} ou NTA (1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoracetato)^{43,97}. Estes complexos foram encapsulados em sílicas mesoporosas hexagonais (MCM-41^{87,90-92}) e cúbicas (MCM-48^{93,94} e FDU-1⁹⁵), por métodos de impregnação directa^{87,90-95} e infiltração química do vapor⁹⁰⁻⁹², sendo ainda feita a comparação da imobilização com e sem espaçador^{87,94,95}.

*Meng et al*⁹³, utilizaram o método de impregnação directa para imobilizar diferentes quantidades de Eu(DBM)₃ no MCM-48, verificando que os tempos de vida do nível ⁵D₀ aumentam com o aumento da quantidade de európio(III) imobilizado no material. Posteriormente, *Gleizes et al*⁹⁰ e *Fernandes et al*^{91,92} verificaram que com os métodos de impregnação directa e infiltração química do vapor, a quantidade dos complexos, Eu(THD)₃ e Eu(DBM)₃, que se consegue imobilizar no MCM-41, é sensivelmente a mesma. Num outro estudo, com o material FDU-1 e os complexos Eu(DBM)₃·TPPO (TPPO = óxido de trifenilfosfina) e Eu(pic)₃·2Leu·2H₂O (pic = ester do ácido pícrico e Leu = L-Leucina) foi verificado que a quantidade de európio(III) encapsulado depende do complexo precursor, e que a encapsulação acontece sem necessidade de que a superfície seja modificada com espaçador⁹⁵.

A imobilização de tris(β -dicetonato) de európio(III) em materiais mesoestruturados, MCM-41, modificados com grupos pirazolilpiridina⁴³, aminopropiltriétoxissilano⁹⁶ ou *N*-[(3-triétoxissilil)propil]etilenodiamina⁹⁶ por reacções directa do hídrido orgânico-inorgânico com o complexo Eu(NTA)₃·2H₂O, foram encontradas na literatura. *Fu et al*⁹⁶ verificaram que o complexo Eu(DBM)₃(1,10-fenantrolina) imobilizado no MCM-41 modificado, dá origem a uma luminescência mais forte que no MCM-41 não modificado. Mais recentemente, em 2005, *Gago et al*⁴³ verificaram por estudos de fotoluminescência a existência de uma transferência invulgar de energia intermolecular em duas fases, entre os ligandos de pirazolilpiridina “livres” e os complexados, responsável pelo aumento da intensidade de emissão do európio(III).

Utilizando o método de co-condensação foram imobilizados complexos de európio(III) no SBA-15 funcionalizado com fenantrolina modificada com 3-(trietoxissilil)propil isocianato⁸⁸ ou com NTA modificado com 3-(trietoxissilil)propilo⁹⁷ (Figura 1.14) ou no MCM-41⁸⁰. Yao *et al*¹⁷ encapsularam o $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ no MCM-41 por adição do complexo à mistura sol-gel, tendo encontrado $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ no surfactante utilizado, com tempos de vida iguais aos medidos numa solução etanólica. Mas os resultados mais interessantes são obtidos para o SBA-15, onde se verifica que os materiais $\text{Eu}(\text{NTA-SBA-15})_3(\text{bipiridina})$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3(1,10\text{-fenantrolina})\text{-SBA-15}$ (Figura 1.13) têm tempos de vida já na ordem dos milissegundos e não dos microsegundos, como no caso do MCM-41.

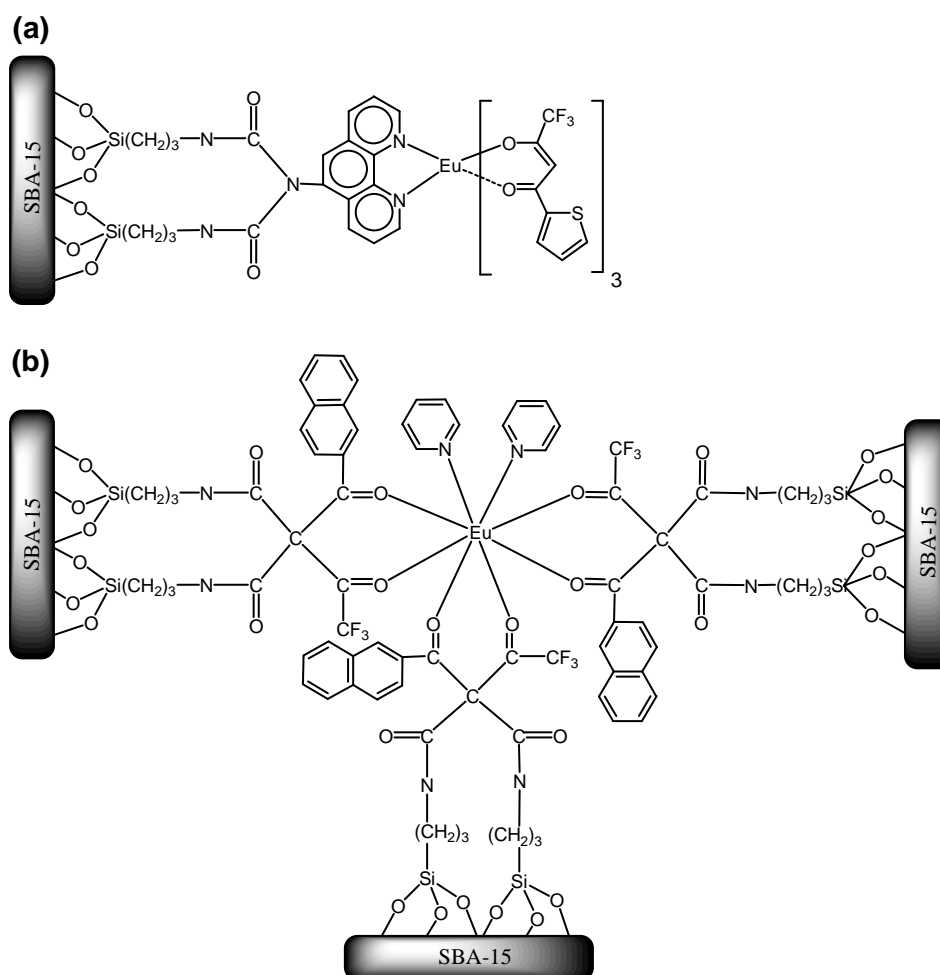


Figura 1.14. Estrutura do complexos de európio(III) imobilizados no SBA-15 funcionalizado com (a) fenantrolina modificada com 3-(trietoxissilil)propilisocianato⁸⁸ e com (b) 1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoracetato modificado com 3-(trietoxissilil)propilo⁹⁷.

Relativamente a complexos de tetraquis(β -dicetonato) de európio(III) imobilizados no MCM-41, apenas um exemplo é encontrado na literatura, em que o anião $\text{Eu}(\text{TTA})_4^-$ foi imobilizado no MCM-41 modificado com *N*-(3-trimetoxissilil)etiletilenodiamina⁸⁹. Foram obtidos tempos de vida já da ordem dos 0,84 ms, que não são comuns em complexos de tris(β -dicetonato) imobilizados.

LINHAS ORIENTADORAS DO TRABALHO

A presente dissertação é um contributo para o conhecimento e compreensão das propriedades de fotoluminescência de complexos de európio(III) do tipo $\text{Eu}(\text{NTA})_3\text{L}_2$ e $\text{C}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ com o β -dicetonato, 1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoracetato (NTA), e ligandos monodentados (L) e bidentados (L_2) e também contra-íões (C).

O ligando bidentado (L_2) 2-[3(5)-pirazolil]piridina (a) (usado nos trabalhos apresentados no Capítulo III), constituído por um anel de piridilo (py) e um pirazolilo (pz) (Figura 1.15) sofreu algumas reacções orgânicas dando origem ao ligando etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (usado nos trabalhos dos Capítulos II e III), e ao ligando (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil-1-pirazolil)]acetamida (c) (usado no trabalho apresentado no Capítulo II).

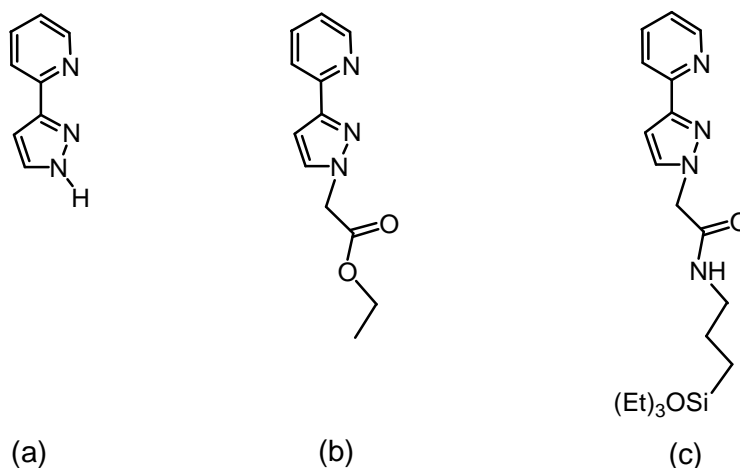


Figura 1.15. Representação esquemática de alguns ligandos pirazolilpiridina.

Os ligandos monodentados (L_2) usados nos trabalhos apresentados no Capítulo IV, são derivados piridilo: o ligando etil 4-piridiloacetato (EPA) e o ligando 3-trietoxissililpropilo 4-piridilacetamida (TESPIR) (Figura 1.16).

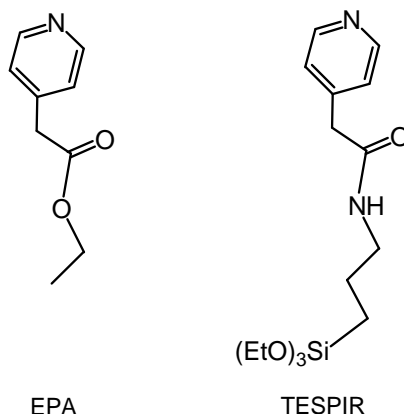


Figura 1.16. Representação dos ligandos piridilo.

Os contra-íões utilizados (Figura 1.17) eram constituídos por cadeias alifáticas, tetrabutilamónio(a), $[NBu_4]^+$, anel imidazolilo (1-butil-3-metilimidazolilo (b), $[C_4mim]^+$) ou piridínio (1-butil-3-metilpiridínio (c), $[C_4mpy]^+$).

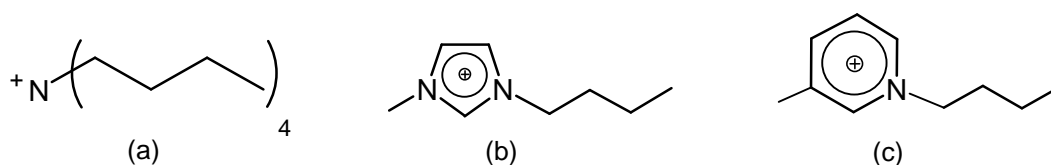


Figura 1.17. Representação dos contra iões utilizados.

Na primeira parte foram sintetizados e estudados complexos do tipo, $Eu(NTA)_3L_2$. Nos Capítulos II e III, é descrita a complexação do complexo $Eu(NTA)_3 \cdot 2H_2O$ com ligandos pirazolilpiridina: o ligando (3-trietoxissililpropil)[3-(2-piridil-1-pirazolil)]acetamida (Figura 1.15c) ancorado à superfície do MCM-41 utilizando o método de *grafting* e o ligando etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (Figura 1.15b) impregnado directamente no MCM-41. Os complexos modelo $Eu(NTA)_3L_2$, com L_2 = etil[3-2-piridil]-1-pirazolil]acetato (Figura 1.15b) e 2-[3(5)-pirazolil]piridina (Figura 1.15a), foram também estudados.

No Capítulo IV, foram sintetizados e estudados complexos do tipo, $Eu(NTA)_3L_2$, em que L são ligandos monodentados. Foi realizada a complexação do complexo

$\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com o ligando TESPIR ancorado à superfície do MCM-41 por *grafting*. As moléculas de água do complexo ancorado à superfície foram posteriormente substituídas por piridina e metilfenilsulfóxido. Os complexos modelo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})_2$ e $\text{Eu(NTA)}_3(\text{DMSO})_2$ foram também estudados.

Na segunda parte, constituída pelo Capítulo V, foi estudado o efeito do contra-íão no complexo $\text{C}[\text{Eu(NTA)}_4]$, usando os catiões (C): tetrabutylamónio $[\text{NBu}_4]^+$, 1-butyl-3-metilimidazolilo $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ e 1-butyl-3-metilpiridínio $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$. A imobilização do anião $[\text{Eu(NTA)}_4]^-$ no MCM-41, foi realizada derivatizando o material com grupos 1-propil-3-metilimidazolilo pelo método de *grafting*.

Em anexo encontra-se o resumo de todas as estruturas dos complexos e as nomenclaturas utilizadas.

Bibliografia

1. D. F. Schriver, P. W. Atkins, C. H. Longford, in *Inorganic Chemistry*, Oxford University press, Oxford, 2ª edição (1994).
2. J. P. Leonard, C. B. Nolan, F. Stomeo, T. Gunnlaugsson, in *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlim, 281 (2007) 1.
3. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, in *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 3ª edição (1995).
4. M. H. Werts, *Science in progress*, 88 (2005) 101.
5. W. D. Horrocks, W. E. Collier, *Journal of the American Chemical Society*, 103 (1981) 2856.
6. M. Elbanowski, B. Makowska, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 99 (1996) 85.
7. D. Dosev, M. Nichkova, R. K. Dumas, S. J. Gee, B. D. Hammock, K. Liu, I. M. Kennedy, *Nanotechnology*, 18 (2007) 1.
8. S. J. Formosinho, A. J. C. Varandas, in *Estrutura e Reactividade Molecular*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1986).
9. J. C. G. Bünzli, G. R. Choppin, in *Lanthanides probes in life, Chemical and Earth sciences*, Elsevier, Nova Iorque (1989).
10. J. J. C. T. Dias, in *Espectroscopia molecular*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1986).

11. [http:// goldbook.iupac.org](http://goldbook.iupac.org)
12. S. Lis, M. Elbanowski, B. Makowska, Z. Hnatejko, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, *150* (2002) 233.
13. T. Oyamada, Y. Kawamura, T. Koyama, H. Sasabe, C. Adachi, *Advanced Materials*, *16* (2004) 1082.
14. P. P. Sun, J. P. Duan, J. J. Lih, C. H. Cheng, *Advanced Functional Materials*, *13* (2003) 683.
15. J. Kido, Y. Okamoto, *Chemical Reviews*, *102* (2002) 2357.
16. M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Advanced Materials*, *11* (1999) 1349.
17. K. Binnemans, J. C. B. K.A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amesterdão, *35* (2005) 107.
18. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva, *Coordination Chemistry Reviews*, *196* (2000) 165.
19. F. S. Richardson, *Chemical Reviews*, *82* (1982) 541.
20. F. A. Carey, in *Organic Chemistry*, Mc-Graw Hill, Nova Iorque, 2ª edição (1992).
21. M. A. V. R. Da silva, M. L. C. C. H. Ferrão, *Pure and Applied Chemistry*, *60* (1988) 1225.
22. A. K. Trikha, L. B. Zinner, K. Zinner, P. C. Isolani, *Polyhedron*, *15* (1996) 1651.
23. D. F. Moser, L. C. Thompson, V. G. Young, *Journal of Alloys and Compounds*, *303* (2000) 121.
24. K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *Journal of the American Chemical Society*, *87* (1965) 5254.
25. R. G. Charles, A. Perrotto, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, *26* (1964) 373.
26. S. J. Lyle, A. D. Witts, *Inorganica Chimica Acta*, *5* (1971) 481.
27. D. J. Qian, Z. Chen, S. Z. Zhang, J. Vanhouten, *Polyhedron*, *12* (1993) 2763.
28. L. C. Thompson, S. Berry, *Journal of Alloys and Compounds*, *323* (2001) 177.
29. F. Halverson, J. S. Brinen, J. R. Leto, *Journal of Chemical Physics*, *41* (1964) 157.
30. L. D. Carlos, R. A. Ferreira, J. P. Rainho, V. D. Bermudez, *Advanced Functional Materials*, *12* (2002) 819.
31. H. Bauer, J. Blanc, D. L. Ross, *Journal of the American Chemical Society*, *86* (1964) 5125.

32. V. A. Petrov, W. J. Marshall, V. V. Grushin, *Chemical Communications*, (2002) 520.
33. K. Utsunomi, *Analytica Chimica Acta*, 59 (1972) 147.
34. H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner, *Journal of the American Chemical Society*, 93 (1971) 5913.
35. H. G. Brittain, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (1982) 2059.
36. C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (2002) 1409.
37. M. Shi, F. Y. Li, T. Yi, D. Q. Zhang, H. M. Hu, C. H. Huang, *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 8929.
38. L. R. Melby, E. Abramson, J. C. Caris, N. J. Rose, *Journal of the American Chemical Society*, 86 (1964) 5117.
39. S. M. Bruno, A. C. Coelho, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, M. Pillinger, A. A. Valente, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2008) 3786.
40. L. D. Carlos, C. de Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves, J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Molecular Physics*, 101 (2003) 1037.
41. J. A. Fernandes, R. A. S. Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, I. S. Gonçalves, P. J. A. Ribeiro-Claro, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2004) 3913.
42. J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Journal of Luminescence*, 113 (2005) 50.
43. S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 5077.
44. J. A. Fernandes, S. S. Braga, M. Pillinger, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Polyhedron*, 25 (2006) 1471.
45. S. T. Handy, *Current Organic Chemistry*, 9 (2005) 959.
46. M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure and Applied Chemistry*, 72 (2000) 1391.
47. R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science*, 302 (2003) 792.
48. K. Binnemans, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2592.
49. K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, *Chemical Physics Letters*, 395 (2004) 306.
50. S. Arenz, A. Babai, K. Binnemans, K. Driesen, R. Giernoth, A. V. Mudring, P. Nockemann, *Chemical Physics Letters*, 402 (2005) 75.

51. A. V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, K. Binnemans, K. Driesen, P. Nockemann, *Journal of Alloys and Compounds*, 418 (2006) 204.
52. K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, J. Le Bideau, A. Vioux, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 5711.
53. K. Goossens, P. Nockemann, K. Driesen, B. Goderis, C. Goerller-Walrand, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, E. Pouzet, K. Binnemans, T. Cardinaels, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 157.
54. W. G. Quirino, C. Legnani, R. M. B. dos Santos, K. C. Teixeira, M. Cremona, M. A. Guedes, H. F. Brito, *Thin Solid Films*, *In Press, Corrected Proof*.
55. R. Belcher, J. Majer, R. Perry, W. I. Stephen, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31 (1969) 471.
56. M. Ismail, S. J. Lyle, J. E. Newbery, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31 (1969) 1715.
57. X. F. Chen, C. Y. Duan, X. H. Zhu, X. Z. You, S. S. S. Raj, H. K. Fun, J. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, 72 (2001) 11.
58. A. Mech, M. Karbowiak, C. Görller-Walrand, R. Van Deun, *Journal of Alloys and Compounds*, 451 (2008) 215.
59. A. Sayari, P. Liu, *Microporous Materials*, 12 (1997) 149.
60. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry*, 66 (1994) 1739.
61. L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure and Applied Chemistry*, 73 (2001) 381.
62. A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77 (2005) 1.
63. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 10834.
64. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
65. A. Corma, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 2373.
66. P. Van der Voort, C. Vercaemst, D. Schaubroeck, F. Verpoort, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 347.
67. G. Wirnsberger, G. D. Stucky, *Chemphyschem*, 1 (2000) 90.

68. B. J. Scott, G. Wirnsberger, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials*, *13* (2001) 3140.
69. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angewandte Chemie-International Edition*, *38* (1999) 56.
70. K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, T. Mori, *Coordination Chemistry Reviews*, *251* (2007) 2562.
71. Y. S. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chemical Reviews*, *106* (2006) 896.
72. M. W. Maddox, J. P. Olivier, K. E. Gubbins, *Langmuir*, *13* (1997) 1737.
73. M. Etienne, C. Delacôte, A. Walcarius, in *Progresses in Electrochemistry Research*, Nova Science Publishers, Inc., EUA (2005) 145.
74. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition*, *45* (2006) 3216.
75. A. Vinu, T. Mori, K. Ariga, *Science and Technology of Advanced Materials*, *7* (2006) 753.
76. C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J. P. Boilot, *Advanced Materials*, *15* (2003) 1969.
77. K. Kuriki, Y. Koike, Y. Okamoto, *Chemical Reviews*, *102* (2002) 2347.
78. H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, *Angewandte Chemie-International Edition*, *41* (2002) 2495.
79. M. H. Bartl, B. J. Scott, H. C. Huang, G. Wirnsberger, A. Popitsch, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chemical Communications*, (2002) 2474.
80. M. Nemoto, M. Yamanaka, *Journal of Materials Research*, *5* (1990) 1.
81. S. S. Braga, R. A. S. Ferreira, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, L. D. Carlos, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, *44* (2002) 261.
82. K. Binnemans, D. Moors, *Journal of Materials Chemistry*, *12* (2002) 3374.
83. P. P. Lima, R. A. Sá Ferreira, R. O. Freire, F. A. Almeida Paz, L. S. Fu, S. Alves, L. D. Carlos, O. L. Malta, *Chemphyschem*, *7* (2006) 735.
84. M. Fernandes, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, N. V. Martins, *Journal of Luminescence*, *128* (2008) 205.
85. D. Sendor, U. Kynast, *Advanced Materials*, *14* (2002) 1570.
86. P. Escribano, B. Julian-Lopez, J. Planelles-Arago, E. Cordoncillo, B. Viana, C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, *18* (2008) 23.

87. L. Fu, H. Zhang, P. Boutinaud, *Journal of Materials Science and Technology*, 17 (2001) 293.
88. C. Peng, H. Zhang, J. Yu, Q. Meng, L. Fu, H. Li, L. Sun, X. Guo, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 15278.
89. Q. H. Xu, L. S. Li, X. S. Liu, R. Xu, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 549.
90. A. N. Gleizes, A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, *Journal of Alloys and Compounds*, 374 (2004) 303.
91. A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, A. Gleizes, A. Galarneau, D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83 (2005) 35.
92. A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, E. Philippot, A. Gleizes, A. Galarneau, D. Brunel, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amesterdão, 142 (2002).
93. Q. G. Meng, P. Boutinaud, A. C. Franville, H. J. Zhang, R. Mahiou, *Microporous and Mesoporous Materials*, 65 (2003) 127.
94. Q. G. Meng, P. Boutinaud, H. J. Zhang, R. Mahiou, *Journal of Luminescence*, 124 (2007) 15.
95. L. C. Cides da Silva, T. S. Martins, M. Santos Filho, E. E. S. Teotônio, P. C. Isolani, H. F. Brito, M. H. Tabacniks, M. C. A. Fantini, J. R. Matos, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 94.
96. L. S. Fu, Q. H. Xu, H. J. Zhang, L. S. Li, Q. G. Meng, R. R. Xu, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 88 (2002) 68.
97. Y. Li, B. Yan, H. Yang, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 3959.

Capítulo II

ESTUDO DE COMPLEXOS DE TRIS(β -DICETONATO) COM LIGANDOS PIRAZOLILPIRIDINA ANCORADOS NO MCM-41

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	48
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
Síntese e caracterização dos complexos modelo.....	50
Estrutura cristalina do complexo Gd(NTA) ₃ (pypzacetato) (1b).....	51
Síntese e caracterização dos materiais suportados	55
Estudos de fotoluminescência	61
CONCLUSÕES	65
BIBLIOGRAFIA	66

INTRODUÇÃO

As características específicas do MCM-41, entre as quais se destacam: área de superfície elevada (*ca.* 1000 m² g⁻¹), diâmetro do poro bem definido e largo (entre 20 e 100 Å) e volume do poro elevado (*ca.* 1 cm³ g⁻¹)¹⁻³, aliadas à estabilidade mecânica e térmica que oferece aos complexos imobilizados nos seus poros, torna-o ideal para a imobilização de complexos de lantanídeos² (*vide* Capítulo I).

Os grupos funcionais reactivos (silanóis) no MCM-41, encontram-se na superfície interna do poro, sendo possível uma modificação selectiva usando tratamentos de pós-síntese^{4,5}. Uma grande variedade de materiais mesoestruturados com aplicação em catálise heterogénea⁶⁻¹² e em fotoluminescência^{13,14} foram preparados por ancoragem das espécies metálicas às superfícies internas dos materiais mesoporosos, isto é, as moléculas do precursor organometálico ou metalo-orgânico reagem com os silanóis nucleofílicos presentes nas paredes do canal, resultando na formação de ligações Si–O–M.

Alguns exemplos da literatura incluem a impregnação ou infiltração de metalocenos⁶⁻¹⁰, óxidos de oxomolibdénio^{11,12} e tris(β-dicetonatos) de lantanídeos, Ln(β-dicet)₃^{13,14}. Os tratamentos pós-ancoragem são muitas vezes necessários para se obter a espécie pretendida na superfície interna do canal.

Outro método de imobilização, recorre à funcionalização prévia da superfície de sílica, obtendo-se ligações Si–O–Si, entre o ligando e a superfície, método vulgarmente chamado

de ancoragem. Desta forma, foram já ancorados covalentemente vários grupos funcionais orgânicos, sendo os grupos pirazolilpiridina¹⁵, aminopropiltrietoxissilano¹⁶, *N*-[(3-trietoxissilil)propil]etilenodiamina¹⁶ e 1,10-fenantrolina^{2,17,18}, exemplos para imobilização de tris(β -dicetonato) de európio(III). A ancoragem de complexos de európio(III) é de particular interesse, uma vez que este íon é um emissor na zona do vermelho bem conhecido e que tem aplicações em várias áreas^{19,20}. A natureza da interacção entre a superfície do hóspede e os ligandos coordenados aos íões lantanídeos (ancorados covalentemente ou por ligações fracas) apresentam particular importância no processo de transferência de energia, pelo que são esperadas alterações das propriedades fotofísicas²¹.

Num trabalho recente¹⁵ descreveu-se a síntese da sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada com um ligando pirazolilpiridina, o etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (pypzacetato), usando como espaçador o ligando $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, denominada de MCM-41-PP, que serviu de suporte à imobilização do complexo de tris(β -dicetonato) de európio(III). Os estudos espectroscópicos são uma forte evidência de que o complexo de európio(III) imobilizado se encontra octacoordenado, com um ambiente de coordenação local dos íões európio(III) muito semelhante ao presente no complexo modelo, $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ ($\text{NTA} = 1-(2\text{-naftoil})-3,3,3\text{-trifluoroacetato}$).

Os estudos de fotoluminescência revelaram a existência de uma invulgar transferência de energia intramolecular entre os ligandos “livres” e complexados no material híbrido, observando-se um aumento da intensidade de emissão do európio(III). Como consequência da transferência de energia, no espectro de emissão à temperatura ambiente, não foi verificada emissão dos ligandos pirazolilpiridina, ainda que apenas cerca de um terço destes se encontrassem complexados com os íões európio(III) (Figura 2.1).

O trabalho apresentado neste Capítulo procura compreender melhor este sistema promissor, tendo-se preparado materiais com diferentes quantidades de európio e gadolínio. Os materiais foram caracterizados por análise elementar, difracção de raios-X de pós, análise termogravimétrica, ressonância magnética nuclear de estado sólido e espectroscopias vibracionais (IV e Raman) e de fotoluminescência. Igualmente se apresenta a estrutura de cristal único do complexo modelo de gadolínio(III).

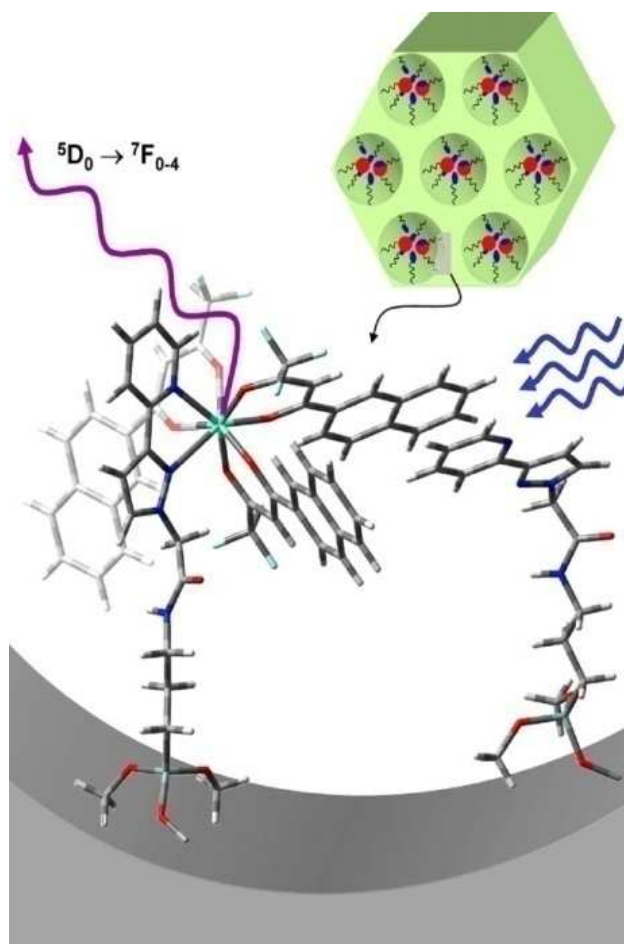


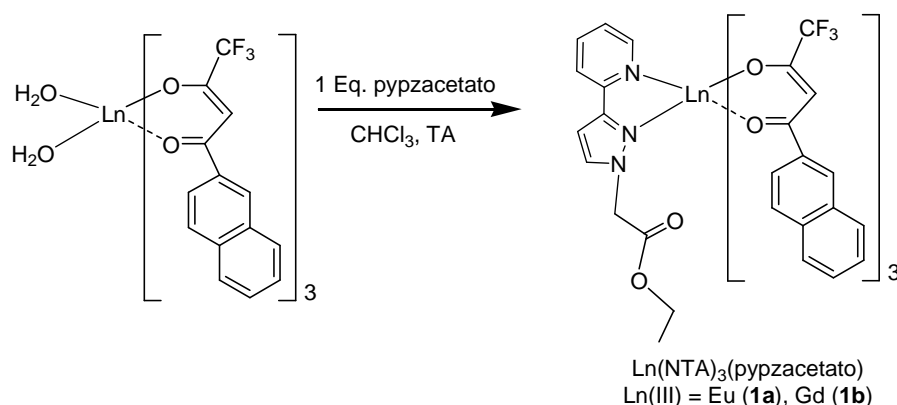
Figura 2.1. Representação esquemática da transferência de energia intramolecular entre os ligandos “livres” e complexados no material híbrido¹⁵.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese e caracterização dos complexos modelo

Os complexos modelo $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu}$ (**1a**), Gd (**1b**), $\text{NTA} = 1-(2\text{-naftoil})-3,3,3\text{-trifluoracetato}\}$ usando o ligando etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (pypzacetato) foram sintetizados de modo a simular o ambiente de coordenação do európio(III) e de gadolínio(III), respectivamente, nos materiais, tendo-se usado um ligando mais simples do que o ligando ancorado no MCM-41. Foram sintetizados, como descrito na literatura¹⁵, pela reacção do $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com um equivalente de pypzacetato em CHCl_3 à temperatura ambiente (Esquema 2.1). Ambos os complexos foram caracterizados

por análise elementar e espectroscopias vibracionais e os dados estão de acordo com os resultados publicados por *Gago et al.*¹⁵



Esquema 2.1.

Estrutura cristalina do complexo $\text{Gd(NTA)}_3(\text{pypzacetato})$ (**1b**)

Um cristal único de **1b** foi obtido por difusão lenta de éter dietílico para uma solução concentrada do complexo em CH_2Cl_2 . As características estruturais da estrutura cristalina foram identificadas através de estudos de difracção de raios-X de cristal único como sendo do grupo espacial pertencente ao sistema triclínico $P\bar{1}$ (*vide* Capítulo VII – Tabela 7.1). A estrutura cristalina (Figura 2.2a) apresenta apenas um centro de gadolínio(III) independente, o qual se verificou estar coordenado a três NTA aniônicos e uma molécula de pypzacetato, indicando uma primeira esfera de coordenação com oito átomos, $\{\text{GdN}_2\text{O}_6\}$, cuja geometria se assemelha à de um dodecaedro distorcido (Figura 2.2b). A pesquisa na literatura e na base de dados estruturais de Cambridge (CSD de *Cambridge Structural Database*, Versão 5.28, Novembro 2006)^{22,23} revela a existência de apenas algumas estruturas com o ligando NTA^{24-30} , contendo centros lantanídeos.

Cada β -dicetonato, NTA, é cristalograficamente independente e aparece coordenado, formando um quelato pelos oxigénios a um único centro de gadolínio(III) via os grupos funcionais da cetona, levando à formação de anéis de seis membros (Figura 2.2a). O ângulo médio é de $71,1^\circ$, valor que está de acordo com os obtidos em complexos análogos de európio(III) com o ligando NTA (ângulo médio *ca.* $71,3^\circ$)^{24,25}, e também em complexos de európio(III) com 1-(2-fenil)-3,3,3-trifluoracetato (BTA) (ângulo médio de *ca.* $71,2^\circ$)³⁰⁻³³. Contudo, o ângulo $\text{O}(7)\text{--Gd}(1)\text{--O}(8)$, de $72,4(3)^\circ$ é estatisticamente diferente dos outros dois ângulos, $\text{O}(4)\text{--Gd}(1)\text{--O}(3)$ e $\text{O}(6)\text{--Gd}(1)\text{--O}(5)$, com $70,0(3)$ e

70,6(2)°, respectivamente. Esta característica estrutural pode ser explicada pelo stress estrutural imposto ao complexo pelas interações π - π que envolvem anéis aromáticos de naftaleno estruturalmente desordenados.

As distâncias das ligações Gd–N são de 2,555(9) e 2,562(9) Å e as distâncias Gd–O situam-se no intervalo de 2,295(11) a 2,388(10) Å (*vide* Tabela 2.1), para o dodecaedro de coordenação {GdN₂O₆} do complexo Gd(NTA)₃(pypzacetato) (**1b**), e estão de acordo com os parâmetros geométricos obtidos em compostos análogos encontrados em pesquisas na CSD. Enquanto as distâncias de ligação Eu–N com os grupos piridilo se encontram normalmente no intervalo de 2,49 a 2,97 Å (considerando 233 complexos com um valor mediano de 2,60 Å), as distâncias de ligação Eu–O com β -dicetonatos encontram-se no intervalo de 2,23 a 2,53 Å (considerando 118 complexos com um valor mediano de 2,38 Å).

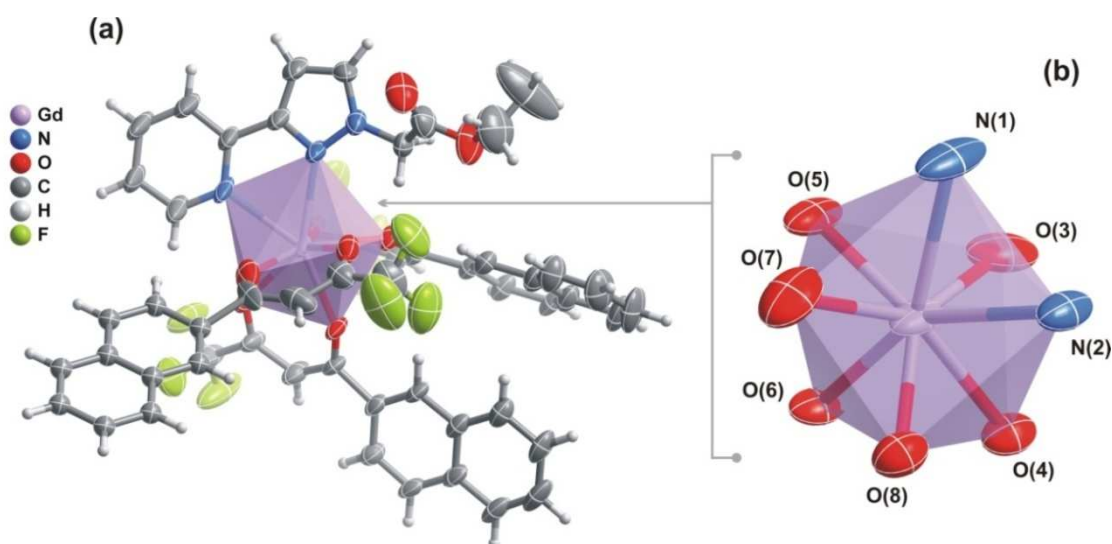


Figura 2.2. (a) Representação esquemática do complexo Gd(NTA)₃(pypzacetato) (**1b**), os átomos de hidrogénio são desenhados como pequenas esferas com raio arbitrário, e os restantes átomos são representados por elipsóides térmicas desenhadas com um nível de probabilidade de 50 %. (b) Representação poliédrica do ambiente de coordenação do gadolínio(III), um dodecaedro distorcido {GdN₂O₆}, com a legenda de todos os átomos que compõem a primeira esfera de coordenação.

As geometrias moleculares dos dois ligandos orgânicos, que contêm um anel aromático de naftaleno volumoso ou grupos terminais bastante flexíveis –CH₂COOEt, são os factores principais que promovem a formação de um complexo estruturalmente bastante assimétrico, representado na Figura 2.2a.

Esta propriedade morfológica de **1b** tem consequências importantes no crescimento de cristais individuais, levando sistematicamente à obtenção de um material cristalino com baixa qualidade de difracção. Este facto ocorre devido: (i) ao espaço tridimensional não ser completamente preenchido pelo empacotamento simples dos complexos (*e.g.*, via interacções típicas de van der Waals) e (ii) às interacções intermoleculares entre os anéis aromáticos de naftaleno serem fracas, como π - π ou C-H $\cdots\pi$, e não serem estruturalmente relevantes uma vez que os aspectos geométricos estão longe do ideal (*i.e.*, distâncias C $\cdots\pi$ curtas e ângulos de CH π próximos de 180°).

Por exemplo, o empacotamento dos complexos **1b** ao longo da direcção [100] da célula unitária, torna mais próximos os átomos C(45)→C(54) dos anéis aromáticos de naftaleno substituídos dos complexos vizinhos (Figura 2.3), que estão mutuamente envolvidos em interacções π - π . Contudo, os elevados valores das distâncias médias entre estes anéis aromáticos aliados a um volume por ocupar maior que o necessário para o empacotamento efectivo π - π , conduz a uma considerável densidade electrónica difusa, que dificulta um bom refinamento estrutural do anel aromático de naftaleno.

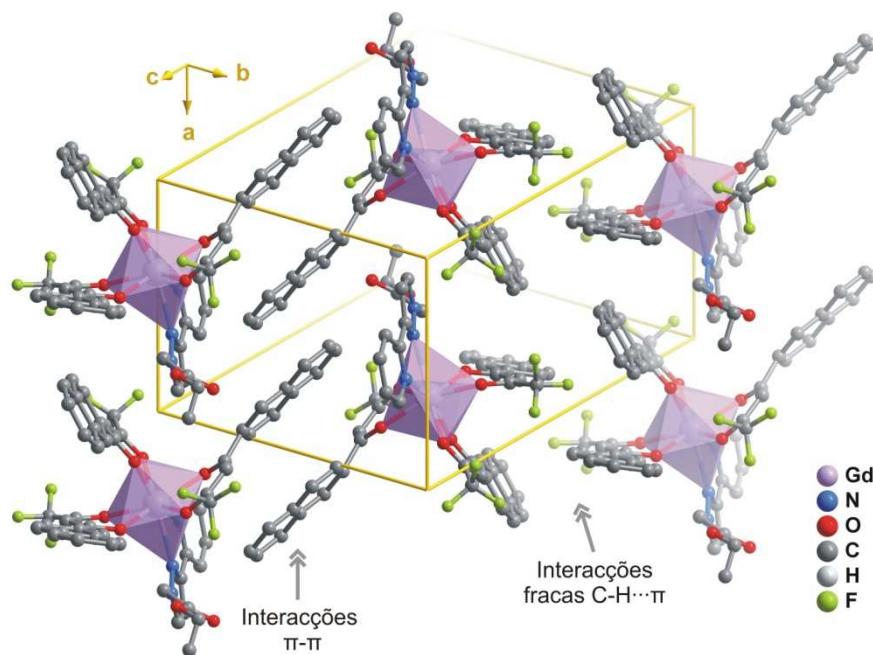


Figura 2.3. Vista em perspectiva de uma camada do empacotamento cristalino do Gd(NTA)₃(pypzacetato) (**1b**) enfatizando as interacções fracas π - π e C-H $\cdots\pi$, paralelas à direcção cristalográfica [100] e que envolvem β -dicetonatos (NTA) pertencentes a complexos adjacentes. Os átomos de hidrogénio foram omitidos, como forma de simplificação, e os centros metálicos de gadolínio(III) estão representados num dodecaedro distorcido.

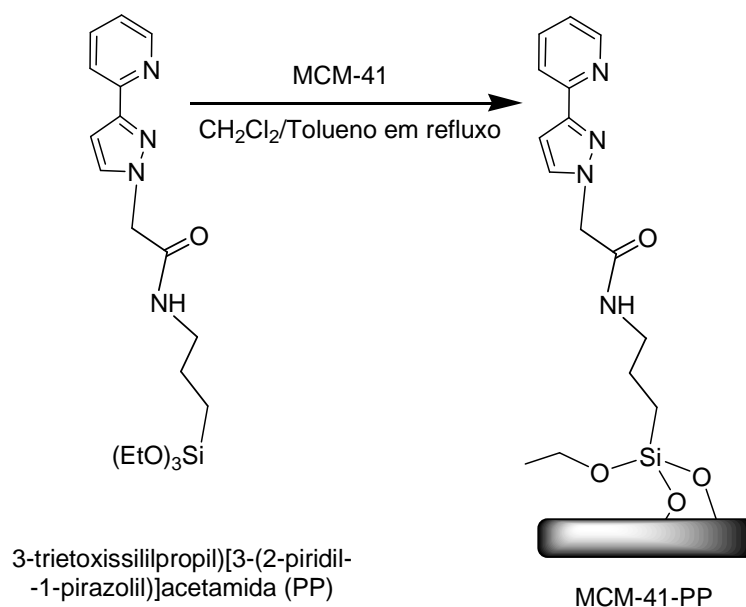
A baixa eficácia do empacotamento cristalino é demonstrada pela ampla magnitude das elipsóides térmicas associadas com o ligando pypzacetato coordenado. Por outro lado, as elipsóides térmicas dos átomos aromáticos têm um longo eixo perpendicular ao plano médio dos anéis, evidenciando claramente um efeito de inclinação dinâmico, mesma a temperaturas inferiores a 180(2) K, sendo o grupo terminal flexível bastante afectado pela desordem estrutural não estatística (Figura 2.2a). Contudo, como também é evidente na Figura 2.3, que os restantes dois β -dicetonatos cristalograficamente independentes estão envolvidos numa série de interacções C–H $\cdots\pi$, as quais devido a não serem muito direccionadas e ao seu efeito cooperativo, levam claramente a um empacotamento mais eficaz. Este pressuposto é estruturalmente suportado pelas elipsóides térmicas notoriamente mais pequenas para os átomos que compõem estas moléculas (Figura 2.2a).

Tabela 2.1. Distâncias de ligação (em Å) e ângulos (em graus) seleccionados no ambiente de coordenação do gadolínio(III) presente no complexo Gd(NTA)₃(pypzacetato) (**1b**).

Gd(1)–O(3)	2,388(10)	Gd(1)–O(7)	2,295(11)
Gd(1)–O(4)	2,353(7)	Gd(1)–O(8)	2,337(8)
Gd(1)–O(5)	2,366(7)	Gd(1)–N(1)	2,555(9)
Gd(1)–O(6)	2,332(6)	Gd(1)–N(2)	2,562(9)
O(3)–Gd(1)–N(1)	82,8(4)	O(6)–Gd(1)–N(2)	147,9(3)
O(3)–Gd(1)–N(2)	89,0(3)	O(7)–Gd(1)–O(3)	145,3(4)
O(4)–Gd(1)–O(3)	70,0(3)	O(7)–Gd(1)–O(4)	142,4(3)
O(4)–Gd(1)–O(5)	124,5(3)	O(7)–Gd(1)–O(5)	75,6(4)
O(4)–Gd(1)–N(1)	134,0(3)	O(7)–Gd(1)–O(6)	88,1(3)
O(4)–Gd(1)–N(2)	78,4(3)	O(7)–Gd(1)–O(8)	72,4(3)
O(5)–Gd(1)–O(3)	72,7(3)	O(7)–Gd(1)–N(1)	77,2(4)
O(5)–Gd(1)–N(1)	77,9(3)	O(7)–Gd(1)–N(2)	106,9(3)
O(5)–Gd(1)–N(2)	140,0(3)	O(8)–Gd(1)–O(3)	142,0(3)
O(6)–Gd(1)–O(3)	94,3(3)	O(8)–Gd(1)–O(4)	72,4(3)
O(6)–Gd(1)–O(4)	72,8(3)	O(8)–Gd(1)–O(5)	136,1(3)
O(6)–Gd(1)–O(5)	70,6(2)	O(8)–Gd(1)–N(1)	121,9(3)
O(6)–Gd(1)–O(8)	79,1(3)	O(8)–Gd(1)–N(2)	78,8(3)
O(6)–Gd(1)–N(1)	147,7(3)	N(1)–Gd(1)–N(2)	64,4(3)

Síntese e caracterização dos materiais suportados

O MCM-41 funcionalizado com um ligando pirazolilpiridina ancorado covalentemente ao suporte usando o espaçador $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, denominado por MCM-41-PP, foi preparado por tratamento da sílica mesoporosa com o ligando 3-trietoxissililpropil[3-(2-piridil-1-pirazolil)]acetamida (PP) em refluxo de tolueno/ CH_2Cl_2 , como descrito na literatura³⁴⁻³⁶ (Esquema 2.2).



Esquema 2.2.

O MCM-41-PP foi analisado por diferentes técnicas. Os resultados da análise elementar mostram que o material continha $0,63 \text{ mmol g}^{-1}$ de ligando PP, valor calculado com base na percentagem de azoto. Este valor é ligeiramente superior aos $0,49 \text{ mmol g}^{-1}$ obtidos no trabalho anterior¹⁵. A informação sobre a quantidade de silanóis livres na superfície pode ser obtida pela razão atômica C/N. Para este material a razão atômica C/N é 4, um valor intermédio entre os valores de 3,75, para espécies ancoradas à superfície de sílica por duas ligações Si-O-Si representadas no Esquema 2.2 (com um grupo etóxilo residual) e 4,25, para espécies ancoradas à superfície de sílica por uma ligação Si-O-Si (com dois grupos etóxilo residuais). Na literatura foi reportado que no MCM-41 calcinado, a quantidade de grupos silanol na superfície encontra-se entre 1 e 3 nm^{-2} (considerando $1,5$ a $5,0 \text{ mmol g}^{-1}$ para uma área de superfície de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), dos quais *ca.* 25 % são silanóis livres (que envolvem grupos simples e geminais), sendo os restantes silanóis ligados por hidrogénio^{37,38}. Neste material, a quantidade de ligando corresponde a uma cobertura da

superfície de 0,61 moléculas por nm⁻² (considerando uma área de superfície média de 625 m² g⁻¹)¹⁵, que corresponde a 20 % dos silanóis livres na superfície usados no processo de ancoragem, indicando que existem *ca.* 5 % de silanóis livres na superfície. Esta informação foi suportada pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido para o núcleo de ²⁹Si usando a técnica de CP MAS, onde a rede de sílica pode ser estudada pela presença de espécies Qⁿ e T^m, que correspondem às espécies tetraédricas de sílica presentes no material.

No espectro de RMN para o núcleo de ²⁹Si usando a técnica de CP MAS, verificou-se que as espécies Q³, que correspondem a silanóis livres e com ligações de hidrogénio, aparecem a $\delta = -103,7$ ppm e as espécies Q⁴, que correspondem aos silanóis usados no processo de ancoragem, são observados a $\delta = -109,3$ ppm. Estas espécies estavam também presentes no espectro do MCM-41, mas observaram-se algumas alterações: (i) as intensidades relativas dos picos mostram que as espécies Q³ são menos intensas, relativamente, às espécies Q⁴, e (ii) dois sinais adicionais atribuídos às espécies T^m aparecem a $\delta = -59,5$ ppm para T² e $\delta = -52,9$ ppm para T¹, que não estavam presentes no espectro do MCM-41. Estas alterações são uma evidência directa da incorporação do ligando PP.

Quanto ao espectro de RMN para o núcleo de ¹³C usando a técnica de CP MAS as ressonâncias dos átomos de carbono (atribuídas de acordo com a literatura¹⁵) para a ligação C=O e os anéis aromáticos (piridilo e pirazolilo) aparecem no intervalo de desvios químicos de 104 a 168 ppm e os grupos alquilo apresentam sinais com desvios químicos entre 8 e 59 ppm. Existem grupos etóxilo residuais, presentes nas espécies T¹ e T², sendo a sua presença evidenciada pela observação de picos com desvios químicos a *ca.* de 16 e 59 ppm.

As espectroscopias vibracionais (IV e Raman) revelam a presença das absorções típicas do MCM-41, sendo mais intensas no caso do IV (Tabela 2.2)³⁹. O espectro consiste essencialmente numa banda larga no intervalo de 3700 a 2900 cm⁻¹ que é atribuída à elongação O-H das moléculas de água adsorvidas e/ou aos grupos Si-OH da superfície com ligações de hidrogénio. Nas condições experimentais utilizadas para obter os espectros, não foi possível observar a presença de grupos OH livres na superfície da sílica, que normalmente aparecem numa banda estreita a 3740 cm⁻¹. A presença de água residual foi confirmada pela presença de uma banda a 1642 cm⁻¹, atribuída à deformação das ligações

H-O-H. As elongações antissimétricas Si-O-Si são observadas a 1231, 1155 e 1087 cm^{-1} e as simétricas a 797 cm^{-1} . As bandas a 962 e 567 cm^{-1} correspondem ao movimento pendular da ligação Si-O (νSiO_p) e à elongação do Si-O acoplado com os modos de flexão O-Si-O e Si-O-Si nas unidades SiO_4 , respectivamente. Ainda que o espectro seja claramente dominado pelas absorções do MCM-41, é possível observar a presença de bandas fracas a 2954, 1499, 1465, 1434, 1407, 1383 e 1364 cm^{-1} pertencentes ao ligando PP. Estas bandas estão deslocadas por 4–6 cm^{-1} para frequências mais elevadas comparativamente com a bandas correspondentes do ligando PP. No espectro de Raman as vibrações do MCM-41 são muito fracas e apenas as bandas do ligando pypzacetato são essencialmente observadas.

Considerando os resultados encontrados na literatura³, pode-se dizer que os dados obtidos por espectroscopias vibracionais e RMN para os núcleos de ^{13}C e ^{29}Si usando a técnica de CP MAS estão de acordo com os resultados publicados.

Tabela 2.2. Atribuições do espectro de IV dos modos vibracionais mais activos do material MCM-41-PP.

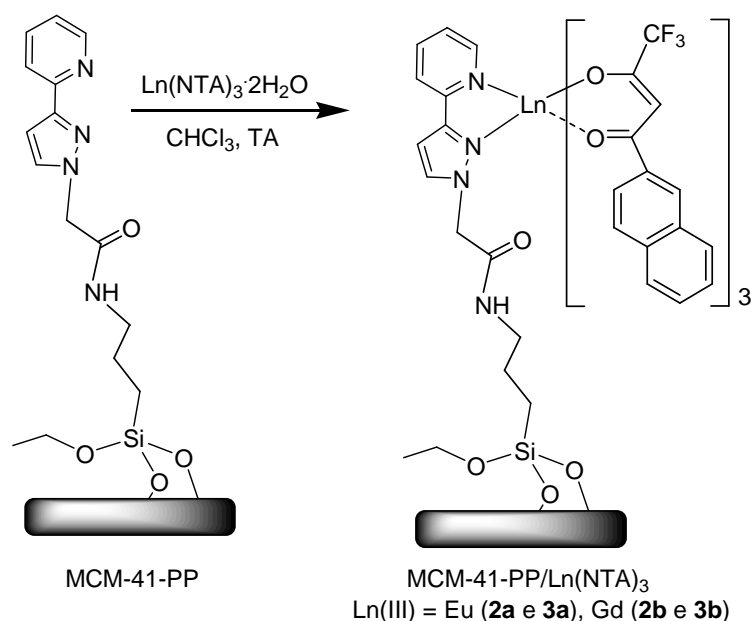
Atribuição ^a	Número de onda (cm^{-1})
νOH	3700-2900
$\delta\text{H}_2\text{O}$	1642
$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$	1231, 1155, 1087
νSiO_p	962
$\nu_{\text{sim}}\text{SiOSi}$	797
$\nu\text{SiO} + \delta\text{OSiO} + \delta\text{SiOSi}$	567

^a De acordo com a referência³⁹.

O tratamento do material MCM-41-PP com soluções de clorofórmio contendo 1 equivalente, materiais denominados por **(2)** ou 0,5 equivalentes, materiais denominados por **(3)**, de $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ {Ln(III) = Eu (**a**), Gd (**b**)}, relativamente à quantidade de PP ancorado, originou os materiais MCM-41-PP/Ln(NTA)₃ {Ln(III) = Eu (**2a** e **3a**), Gd (**2b** e **3b**)} (Esquema 2.3).

A preparação dos complexos tris(β -dicetonato) imobilizados no MCM-41-PP foi primeiro confirmada por análise elementar, a qual indicou diferentes quantidades de európio(III) e gadolínio(III), variando entre 1,2 e 2,4 %. Para os materiais **2a** e **3a**, a

quantidade de európio(III) ancorada foi de 2,35 e 1,59 % o que corresponde a *ca.* 32 e 23 %, respectivamente, do MCM-41-PP que está coordenado ao fragmento $\text{Eu}(\text{NTA})_3$. No trabalho anterior, o valor de európio(III) ancorado foi intermédio dos valores aqui apresentados, tendo-se obtido 2,0 % de európio(III) ancorado, que corresponde a 34 % do MCM-41-PP coordenado ao fragmento $\text{Eu}(\text{NTA})_3$.



Esquema 2.3.

As análises termogravimétricas (Figura 2.4) dos materiais, MCM-41-PP e MCM-41-PP/ $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ (**2a** e **3a**), foram realizadas ao ar e revelaram que as amostras absorveram uma quantidade de água significativa durante a sua transferência, ao ar, para o aparelho de termogravimetria, o que resultou num passo de desidratação entre 10-22 % da temperatura ambiente aos 130 °C. As decomposições ocorrem em dois passos: primeiro os ligandos orgânicos ancorados decompõem-se num único passo no intervalo de 210 a 420 °C, seguidos da decomposição dos β -dicetonatos até *ca.* 550 °C. Verifica-se uma perda de massa de 23,1 e 20,5 %, respectivamente, para os materiais **2a** e **3a**, que confirma a existência de diferentes quantidades de európio(III) nos materiais.

Os espectros vibracionais dos materiais **2a-3b** e dos reagentes de partida, MCM-41-PP e $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram colectados e analisados. Nos espectros de IV é possível observar bandas devidas ao material na região 450-1250 cm^{-1} , e bandas das espécies imobilizadas, com menor intensidade, na região 1300-1630 cm^{-1} e a 684 cm^{-1} . A intensidade das bandas das espécies imobilizadas aumenta com o aumento da quantidade de európio(III).

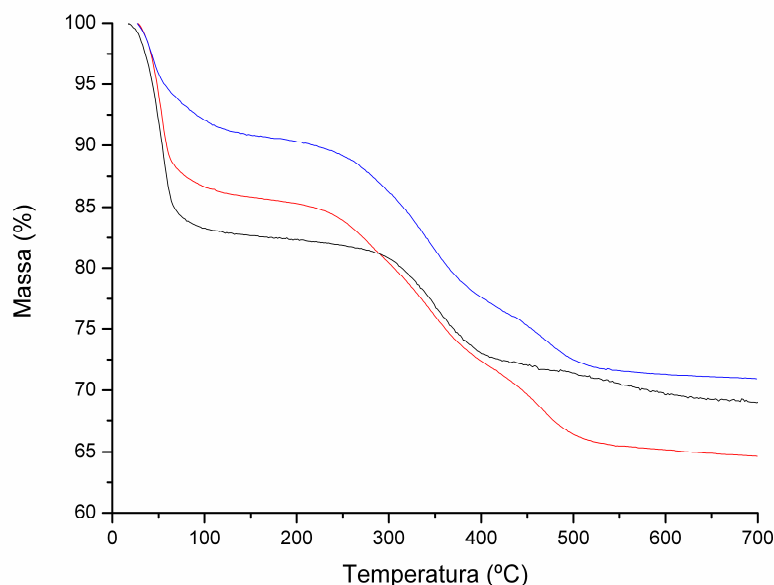


Figura 2.4. Curvas de termogravimetria dos materiais, MCM-41-PP (—) e MCM-41-PP/Eu(NTA)₃ 2a (—) e 3a (—).

Relativamente aos espectros de Raman, a complexação provoca alterações principalmente na região 1350-1650 cm⁻¹ e sendo os espectros, em geral, bem descritos pela soma dos espectros dos reagentes, apresentando apenas pequenas alterações de frequência e/ou intensidade (Figura 2.5).

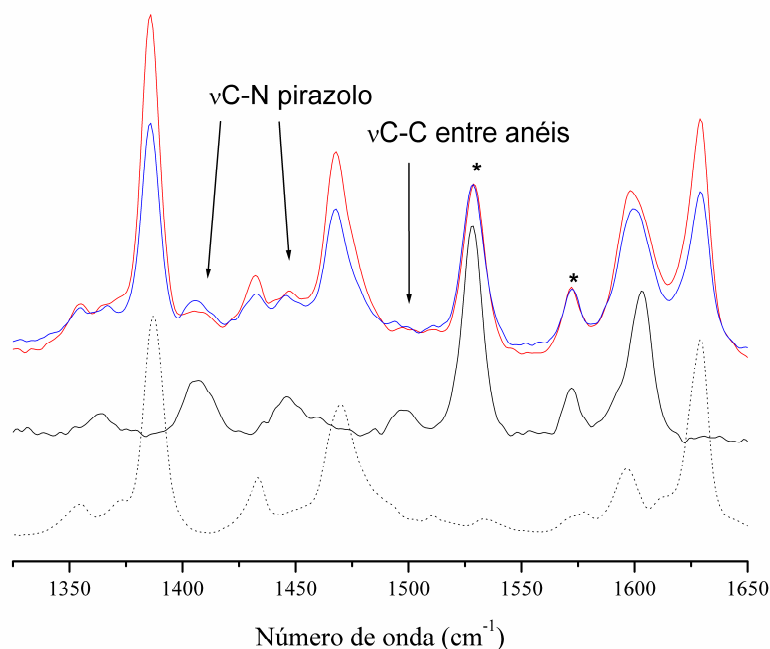


Figura 2.5. Espectros de Raman dos materiais MCM-41-PP/Eu(NTA)₃ 2a (—) e 3a (—) usando as bandas marcadas com * como referência, no intervalo de 1325 a 1650 cm⁻¹ comparado com os espectros dos reagentes MCM-41-PP (—) e Eu(NTA)₃·2H₂O (···).

Usando as bandas a 1528 e 1572 cm^{-1} (do espectro do MCM-41-PP, marcadas com * na Figura 2.5), verifica-se que a intensidade relativa das bandas devidas ao $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ é mais intensa no espectro de MCM-41-PP/ $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ (**3a**), como esperado devido à maior quantidade de európio(III). Observa-se que as bandas a 1407, 1446 e 1496 cm^{-1} no MCM-41-PP (marcadas com setas, na Figura 2.5) são claramente afectadas pelo processo de inclusão. A banda a 1407 cm^{-1} foi atribuída ao modo vibracional com contribuição dominante da elongação da ligação C-N no anel pirazolilo, e as outras duas bandas foram atribuídas aos modos vibracionais com contribuição dominante da elongação da ligação C-N no anel pirazolilo, e à elongação C-C entre os anéis pirazolilo e piridilo, respectivamente, como observado por *Gago et al*¹⁵.

A Figura 2.6 mostra os difractogramas de difracção de raios-X de pós dos materiais MCM-41, MCM-41-PP e MCM-41-PP/ $\text{Ln}(\text{NTA})_3$. O difractograma de difracção de raios-X de pós do MCM-41 mostra quatro reflexões no intervalo de 2θ de 2 a 8°, indexadas assumindo uma célula hexagonal como (100), (110), (200) e (210). O valor de d para a reflexão (100) é de 35,2 Å e constante da célula, $a = 40,6 \text{ Å}$ ($= 2d_{100}/\sqrt{3}$).

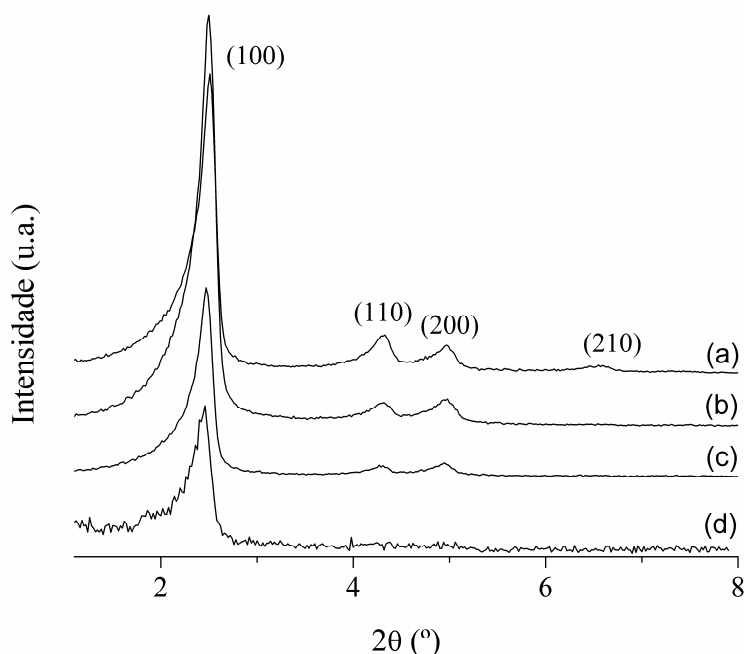


Figura 2.6. Difractogramas de raios-X de pós do MCM-41 (a), MCM-41-PP (b), MCM-41-PP/ $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ (**2a** (c) e **3a** (d)).

Após a funcionalização do MCM-41, o valor de d_{100} aumenta para 36,03 Å e a para 41,6 Å, contudo, as reflexões características continuam a ser observadas por volta das mesmas posições, demonstrando que a simetria hexagonal de longo alcance do hóspede

mesoporoso foi preservada. Após a inclusão dos complexos tris(β -dicetonato) a intensidade relativa dos picos atribuídos às reflexões (100) e (200) decrescem, em comparação com a do pico inicial, observada no difractograma do MCM-41-PP. O mesmo se observa para os materiais MCM-41-PP/Eu(NTA)₃ (**2a**) e **3a**. A atenuação dos picos de raios-X, especialmente após o processo de inclusão, pode ser causada pela perda de ordem estrutural, mas o mais provável é que a imobilização do fragmento Eu(NTA)₃ esteja a afectar as intensidades dos picos por redução do contraste da radiação entre a rede de sílica e o complexo imobilizado^{40,41}. Mais ainda, os valores de d_{100} sofrem desvio para valores de 2θ menores no intervalo de 33,1 a 34,6 Å, apontando para uma contracção da célula com valores de a de 40,0 e 38,2 Å, respectivamente, para os materiais **2a** e **3a**.

Os resultados da análise dos complexos imobilizados (**2a-3b**) pelas diferentes técnicas, estão de acordo com os resultados publicados num trabalho recente¹⁵.

Estudos de fotoluminescência

Os espectros de excitação dos materiais **2a** e **3a** foram monitorizados em torno da transição intra-4f⁶ mais intensa do európio(III), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, à temperatura ambiente (Figura 2.7). Os espectros são dominados por uma banda muito larga, com máximos a *ca.* 260, 325 e 365 nm, que são atribuídos às transições electrónicas π - π^* dos ligandos. É apenas possível distinguir uma transição intra-4f⁶ característica do európio(III), $^7F_0 \rightarrow ^7D_2$, com intensidade inferior relativamente à banda atribuída aos estados excitados dos ligandos, o que indica que o processo de sensibilização do európio(III) é mais eficiente que a excitação directa para os níveis intra-4f⁶. Verificou-se que as intensidades relativas das componentes de excitação se alteram com a concentração de európio(III).

A origem das componentes de excitação está relacionada com os estados excitados dos ligandos ou com as transições de transferência de carga do ligando para o metal, resultantes da interacção entre o ião e os ligandos na primeira esfera de coordenação do európio(III). Para esclarecer a natureza destas bandas, foram realizados espectros de UV-Vis, sendo os máximos de absorção observados a *ca.* 325 nm, para o material **2a** e a *ca.* 290 e 350 nm, para o material **3a**.

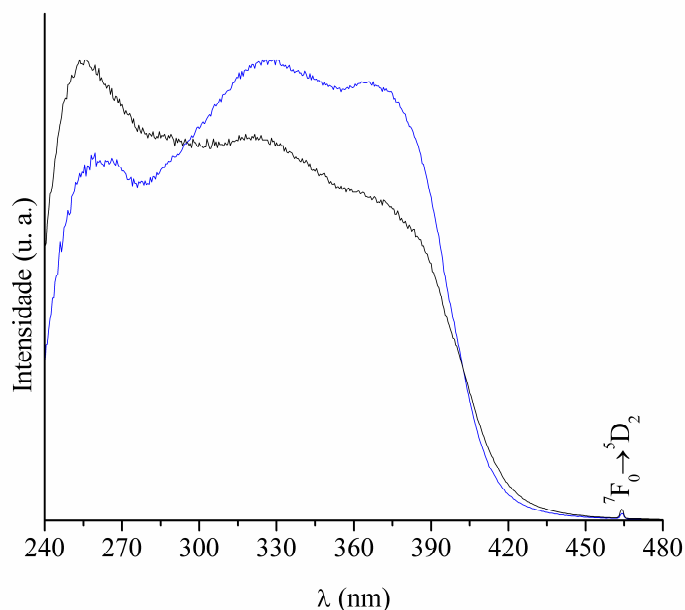


Figura 2.7. Espectros de excitação dos materiais MCM-41-PP/Eu(NTA)₃ **2a** (—) e **3a** (—), à temperatura ambiente, monitorizados a 612 nm.

Os espectros de emissão, a 14 e 300 K, foram monitorizados para os comprimentos de onda de excitação, 290, 325 e 380 nm, de acordo com os máximos de absorvância UV-Vis observados, (Figura 2.8). Os espectros dos materiais apresentam as linhas intra-4f⁶ típicas do európio(III) atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$. É evidente um desdobramento, devido ao campo dos ligandos para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-2}$, apresentando respectivamente 3 e 4 componentes de Stark e sugerindo que os iões európio(III) ocupam uma posição de baixa simetria de grupo, sem centro de inversão, de acordo com a grande intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A presença de apenas uma linha para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é um forte indicador da existência de apenas um ambiente de coordenação dos iões európio(III), dado que esta transição ocorre entre estados não degenerados. Estas características de emissão são idênticas às encontradas num trabalho recente¹⁵ para o complexo Eu(NTA)₃(pypzacetato) e material MCM-41-PP/Eu(NTA)₃, o que sugere que a primeira esfera de coordenação do európio(III) é idêntica no complexo e no material.

Verifica-se que o aumento da concentração de európio(III) não provoca alterações significativas nos espectros de emissão.

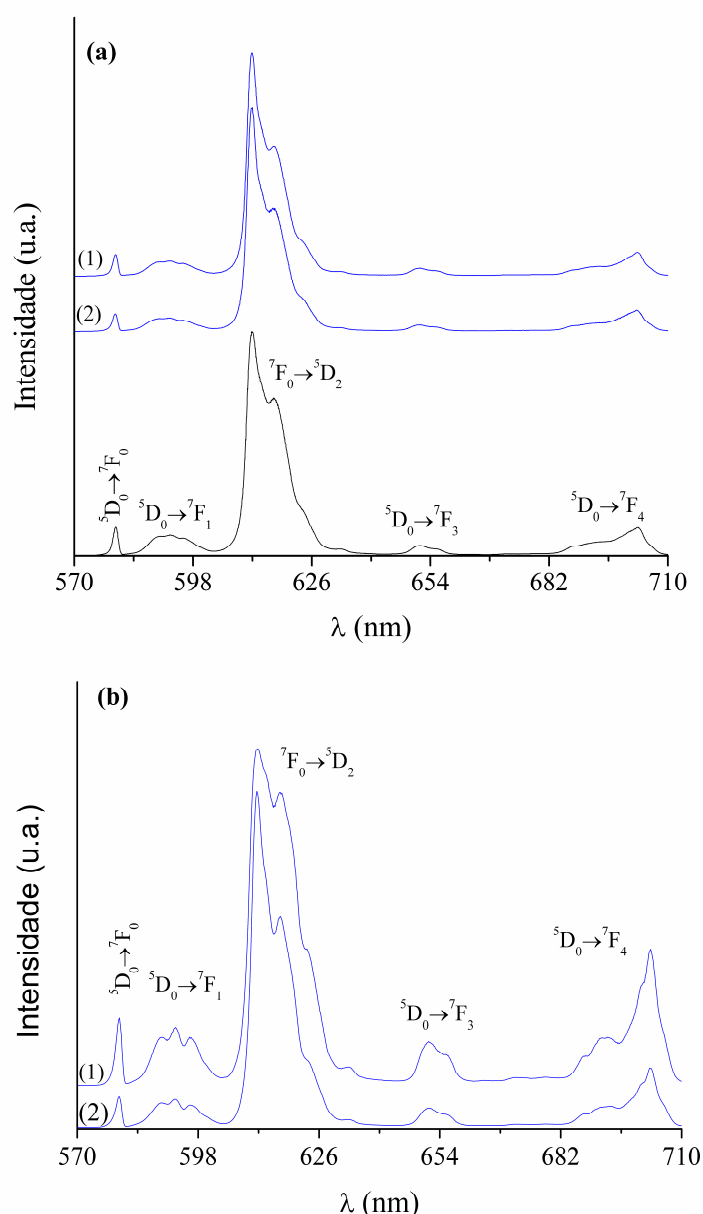


Figura 2.8. Espectros de emissão coletados a (a) 14 K e (b) 300 K, com comprimentos de onda de excitação de 325 nm e (1) 380 e (2) 290 nm, respectivamente, dos materiais MCM-41-PP/Eu(NTA)₃, **2a** (—) e **3a** (---).

O espectro de emissão do material MCM-41-PP coletado à temperatura ambiente, com comprimento de onda de excitação de 325 nm, foi publicado num trabalho recente¹⁵ onde se verificou que apresenta uma banda larga com máximo a *ca.* 400 nm, que é atribuída à emissão dos ligandos pirazolilpiridina livres. Nos espectros de emissão dos materiais MCM-41-PP/Eu(NTA)₃ (**2a** e **3a**), embora exista um elevado número de ligandos pirazolilpiridina livres, 68 e 77 %, respectivamente, nos materiais **2a** e **3a**, não foi

verificada emissão associada a estes grupos. Esta facto pode ser explicado considerando um canal adicional de desactivação não radiativa para a emissão dos ligandos livres presentes nos materiais e/ou a ocorrência de uma invulgar transferência de energia intermolecular em duas fases, primeiro entre os ligandos livres e os ligandos complexados e depois entre os ligandos complexados e os iões de európio(III).

Com o objectivo de obter maior informação sobre o número de ambientes locais do ião európio(III) no material suportado, a emissão foi medida a 14 K. A diminuição de temperatura permite diminuir a probabilidade de transição não radiativa, aumentando assim a razão sinal/ruído da medida e ainda, verificar a existência de emissão associada a iões európio(III) termicamente desactivados. O espectro de emissão a baixa temperatura (Figura 2.8b) assemelha-se ao obtido à temperatura ambiente (Figura 2.8a), havendo contudo um alargamento da largura da banda a meia altura (fwhm) *ca.* 17 % (Tabela 2.3).

As curvas de decaimento de emissão do material MCM-41-PP/Eu(NTA)₃ (**3a**), foram monitorizadas a 612 nm à temperatura ambiente e a 14 K, sob excitação a 290 nm e 380 nm. A 300 K todas as curvas mostram um comportamento não exponencial, obtendo-se os valores de tempo de vida experimental listados na Tabela 2.3. A baixas temperaturas (14 K), as curvas de decaimento de emissão foram ajustadas a uma função exponencial simples obtendo-se valores de tempos de vida superiores.

Tabela 2.3. Energia (E_{00} , cm⁻¹) e fwhm (cm⁻¹) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para o material MCM-41-PP/Eu(NTA)₃ (**3a**) no intervalo de temperatura entre 14 e 300 K num comprimento de onda de excitação de 380 nm. Tempo de vida do nível 5D_0 (τ , ms), monitorizado a 612 nm para as mesmas condições de excitação. Os valores entre parênteses correspondem aos valores dos tempos de vida com um comprimento de onda de excitação de 290 nm.

E_{00}		fwhm		τ	
14 K	300 K	14 K	300 K	14 K	300 K
17253,6 ± 0,7	17251,9 ± 0,3	41,3 ± 1,6	35,3 ± 0,8	0,865 ± 0,004 (0,956 ± 0,005)	0,445 ± 0,002 (0,553 ± 0,004)

CONCLUSÕES

No trabalho apresentado neste Capítulo, foram imobilizados numa sílica mesoporosa derivatizada com um ligando pirazolilpiridina, o etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato, usando o espaçador $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (MCM-41-PP), diferentes quantidades do complexo $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O método de ancoragem utilizado permite que os complexos de európio(III) permaneçam afastados do suporte silicioso, minimizando assim quaisquer interações possíveis com os silanóis residuais da superfície, o que poderia levar à extinção da luminescência. Esta série de materiais apresenta 32 e 23 %, respectivamente, de MCM-41-PP coordenado com o $\text{Eu}(\text{NTA})_3$, como indicado pelos resultados de análise elementar.

Nos espectros vibracionais, verifica-se que a intensidade das bandas das espécies imobilizadas aumenta com a quantidade de európio(III).

Os complexos modelo $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ $\{\text{Ln(III)} = \text{Eu (1a)}, \text{Gd (1b)}, \text{NTA} = 1-(2\text{-naftoil})-3,3,3\text{-trifluoracetato}\}$ usando o ligando etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (pypzacetato), foram sintetizados de modo a simular o ambiente de coordenação do európio(III) nos materiais. Igualmente se apresenta a estrutura de cristal único do complexo modelo de gadolínio(III), obtida por difracção de raios-X de cristal único, cuja geometria se assemelha à de um dodecaedro distorcido.

Através dos estudos de fotoluminescência foi analisado o efeito da variação da quantidade de európio(III) nos materiais. Este provoca apenas alterações nas intensidades e nas componentes de excitação, não provocando alterações significativas nos espectros de emissão.

Os iões európio(III) imobilizados no MCM-41-PP ocupam uma posição de baixa simetria de grupo, sem centro de inversão, havendo apenas um ambiente de coordenação dos iões európio(III), que é idêntico no complexo e no material. Verificou-se a presença de um canal adicional de desactivação de energia não radiativa para a emissão dos ligandos livres presentes nos materiais e/ou a ocorrência de uma invulgar transferência de energia intermolecular em duas fases, primeiro entre os ligandos livres e os ligandos complexados e depois entre os ligandos complexados e os iões de európio(III).

BIBLIOGRAFIA

1. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 10834.
2. L.-N. Sun, J.-B. Yu, H.-J. Zhang, Q.-G. Meng, E. Ma, C.-Y. Peng, K.-Y. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 98 (2007) 156.
3. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
4. K. Moller, T. Bein, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2950.
5. A. Vinu, K. Z. Hossain, K. Ariga, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (2005) 347.
6. I. J. Shannon, T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, H. Pernot, J. P. Balikdjian, M. Che, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 94 (1998) 1495.
7. P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, M. Pillinger, J. Rocha, A. M. Santos, A. Thursfield, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000 (2000) 551.
8. S. O'Brien, J. M. Keates, S. Barlow, M. J. Drewitt, B. R. Payne, D. O'Hare, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 4088.
9. P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. Mosselmans, M. Pillinger, J. Rocha, A. Thursfield, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000 (2000) 97.
10. J. M. Campos, M. R. Ribeiro, J. P. Lourenço, A. Fernandes, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 277 (2007) 93.
11. C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *Chemistry-A European Journal*, 9 (2003) 4380.
12. S. M. Bruno, B. Monteiro, M. S. Balula, F. M. Pedro, M. Abrantes, A. A. Valente, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, F. E. Kühn, I. S. Gonçalves, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 260 (2006) 11.
13. A. N. Gleizes, A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, *Journal of Alloys and Compounds*, 374 (2004) 303.
14. A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, A. Gleizes, A. Galarneau, D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83 (2005) 35.

15. S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Chemistry of Materials*, **17** (2005) 5077.
16. L. S. Fu, Q. H. Xu, H. J. Zhang, L. S. Li, Q. G. Meng, R. R. Xu, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, **88** (2002) 68.
17. C. Peng, H. Zhang, J. Yu, Q. Meng, L. Fu, H. Li, L. Sun, X. Guo, *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 15278.
18. L.-N. Sun, H. J. Zhang, C. Y. Peng, J. B. Yu, Q. G. Meng, L. S. Fu, F. Y. Liu, X. M. Guo, *Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006) 7249.
19. K. Binnemans, J. C. B. K.A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amesterdão, **35** (2005) 107.
20. J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chemical Society Reviews*, **34** (2005) 1048.
21. Q. H. Xu, L. S. Li, X. S. Liu, R. Xu, *Chemistry of Materials*, **14** (2002) 549.
22. F. H. Allen, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, **58** (2002) 380.
23. F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, **58** (2002) 407.
24. J. A. Fernandes, S. S. Braga, M. Pillinger, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Polyhedron*, **25** (2006) 1471.
25. J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Journal of Luminescence*, **113** (2005) 50.
26. J. B. Yu, H. J. Zhang, L. S. Fu, R. P. Deng, L. Zhou, H. R. Li, F. Y. Liu, H. L. Fu, *Inorganic Chemistry Communications*, **6** (2003) 852.
27. L. C. Thompson, F. W. Atchison, V. G. Young, *Journal of Alloys and Compounds*, **275-277** (1998) 765.
28. F. R. Shen, M. H. Xie, J. P. Hu, S. A. Wang, X. Y. Huang, *Polyhedron*, **15** (1996) 1151.
29. F. R. Shen, J. P. Hu, M. H. Xie, S. W. Wang, X. Y. Huang, *Journal of Organometallic Chemistry*, **485** (1995) C6.
30. C. M. Dearie, R. M. Dyson, T. W. Hambley, G. A. Lawrance, M. Maeder, G. A. Tannock, *Australian Journal of Chemistry*, **46** (1993) 577.
31. H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sa, N. K. Ito, L. C. Thompson, *Inorganic Chemistry*, **37** (1998) 3542.

32. L. VanMeervelt, A. Froyen, W. Dolieslager, C. WalrandGorller, I. Drisque, G. S. D. King, S. Maes, A. T. H. Lenstra, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges*, 105 (1996) 377.
33. T. Moriguchi, K. Uchiyama, M. Yasutake, T. Shinmyozu, K. Sakata, A. Tsuge, *Polyhedron*, 19 (2000) 785.
34. M. J. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 2174.
35. S. Gago, Y. M. Zhang, A. M. Santos, K. Kohler, F. E. Kühn, J. A. Fernandes, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Microporous and Mesoporous Materials*, 76 (2004) 131.
36. M. J. Jia, W. R. Thiel, *Chemical Communications*, (2002) 2392.
37. X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 6525.
38. P. L. Llewellyn, F. Schuth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. K. Unger, *Langmuir*, 11 (1995) 574.
39. A. Fidalgo, L. M. Ilharco, *Chemistry-A European Journal*, 10 (2004) 392.
40. B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Materials*, 6 (1996) 375.
41. W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999) 19.
42. N. G. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y. B. Jiang, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 (2003) 1731.
43. M. Ueda, H. B. Kim, T. Ikeda, K. Ichimura, *Chemistry of Materials*, 4 (1992) 1229.
44. L. M. Siewierski, W. J. Brittain, S. Petrash, M. D. Foster, *Langmuir*, 12 (1996) 5838.
45. M. Ogawa, K. Kuroda, J. Mori, *Chemical Communications*, (2000) 2441.

Capítulo III

ESTUDO DE COMPLEXOS DE TRIS(β -DICETONATO) COM LIGANDOS PIRAZOLILPIRIDINA IMPREGNADOS NO MCM-41

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	70
RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
Síntese e caracterização dos complexos modelo	71
Síntese e caracterização dos materiais suportados	74
Estudos de fotoluminescência	81
CONCLUSÕES	87
BIBLIOGRAFIA	88

INTRODUÇÃO

Os complexos de tris(β -dicetonato) de lantanídeos têm particular interesse uma vez que exibem, à temperatura ambiente, sob excitação ultravioleta, uma emissão eficiente^{1,2}. No entanto, devido às suas propriedades mecânicas e baixas estabilidades térmica e fotoquímica, têm sido excluídos de aplicações práticas. Numa tentativa de ultrapassar os inconvenientes referidos, tem-se procedido à incorporação destes complexos em hóspedes inorgânicos, como as sílicas mesoporosas, melhorando assim a fotoestabilidade sob radiação UV e obtendo-se um maior rendimento quântico de emissão, devido ao aumento da transferência de energia do ligando para o metal³.

Os métodos de imobilização dos complexos de lantanídeos em sílicas mesoporosas são diversos, entre eles os métodos de impregnação directa⁴⁻¹⁰ e infiltração química do vapor⁵⁻⁷; encontram-se vastamente descritos na literatura, havendo diversos exemplos de complexos de tris(β -dicetonato) de európio(III) encapsulados em sílicas mesoporosas hexagonais, MCM-41⁴⁻⁷ e cúbicas, o MCM-48^{8,9} e o FDU-1¹⁰ (*vide* Capítulo I). Os suportes mesoporosos foram usados na forma pura ou modificados com grupos 3-aminopropiltriethoxissilano^{4,10}, [3-(2-aminoetilamino)propil]-trimetoxissilano⁹ ou metiletoxissilano⁹ e os β -dicetonatos usados foram: TTA (2-tenoiltrifluoracetato)⁴, THD (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptaacetato)⁵⁻⁷ ou DBM (dibenzoilmetano)⁷⁻¹⁰. Os materiais resultantes apresentaram diversos tipos de interações hóspede-hospedeiro, desde

interacções de hidrogénio entre o complexo de terra rara e o suporte, a ligações covalentes Si–O–Eu.

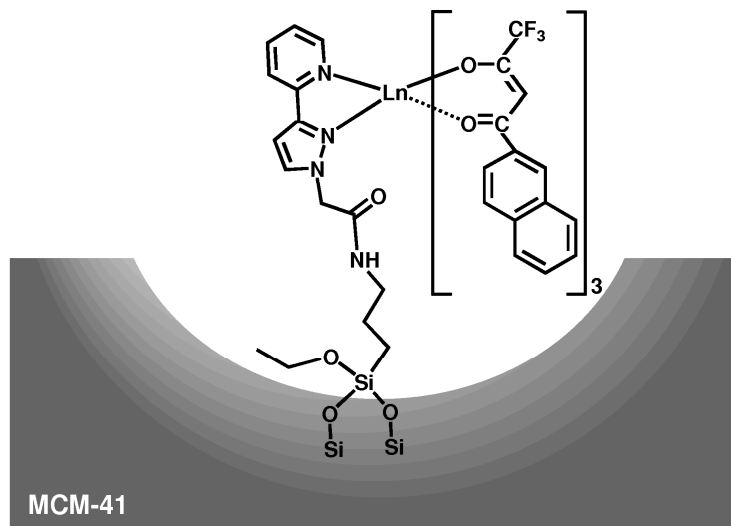


Figura 3.1. Representação dos complexos de tris(β-dicet) com Ln(III) = Eu ou Gd, descritos no Capítulo II.

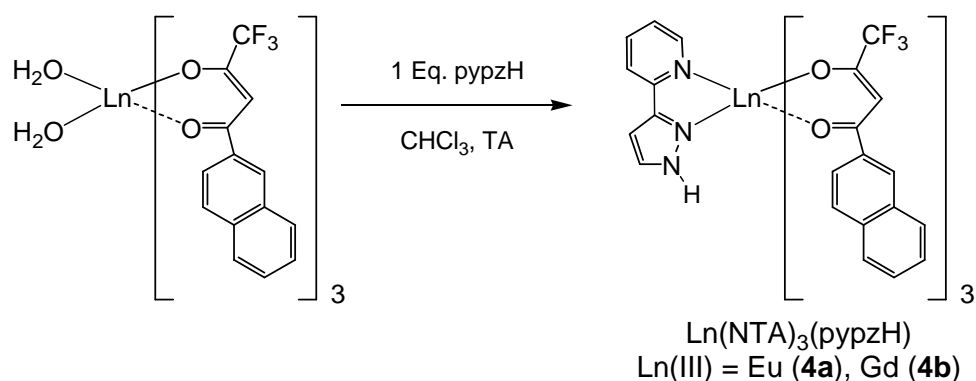
No trabalho apresentado neste Capítulo foi usado o método de impregnação directa para encapsular complexos de tris(β-dicet) de európio(III) e gadolínio(III) com um ligando pirazolilpiridina no MCM-41. Os materiais híbridos mesoestruturados obtidos foram caracterizados por diversas técnicas como difracção de raios-X, análise termogravimétrica, ressonância magnética nuclear de estado sólido e espectroscopias vibracionais (IV e Raman) e de fotoluminescência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese e caracterização dos complexos modelo

Os complexos modelo foram sintetizados de modo a simular o ambiente de coordenação do európio(III) nos materiais, tendo-se escolhido um ligando mais simples do que o usado na encapsulação no MCM-41. Assim, os complexos modelo são do tipo $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzH})$ {Ln(III) = Eu (4a), Gd (4b), NTA = 1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetato}, em que pypzH corresponde ao ligando 2-[3(5)-pirazolil]piridina. Obtiveram-se sólidos amarelos claros pela reacção de

$\text{Ln(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com 1 equivalente de pypzH em CHCl_3 à temperatura ambiente (Esquema 3.1). Os complexos modelo foram analisados por diversas técnicas.



Esquema 3.1.

Relativamente à análise termogravimétrica (TGA) (Figura 3.2) do complexo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (**4a**), verificou-se que este se decompõe em três passos principais entre 125 e 525 °C, deixando uma massa residual de 18 %. As perdas de massa em cada um destes passos são de 16 % até 210 °C, 53 % entre 210 e 350 °C, entre 350 e 450 °C verifica-se uma decomposição muito ténue de *ca.* 3 %, e 10 % entre 450 e 525 °C. Os últimos dois passos coincidem com os passos observados para o complexo de partida $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e podem, por isso, ser atribuídos à decomposição dos aniões NTA.

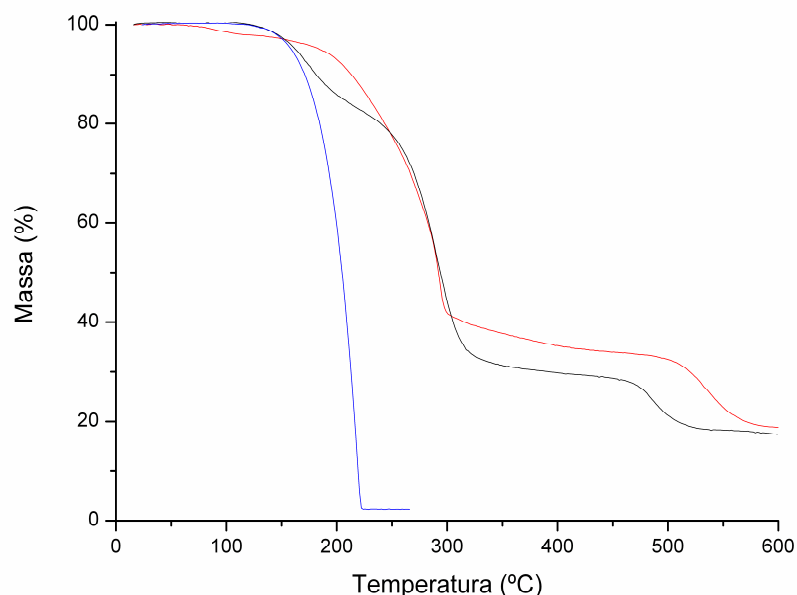


Figura 3.2. Curvas de termogravimetria dos complexos $\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (**4a**) (—) e $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—) e do ligando pypzH (—).

A TGA do $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostra também uma perda de massa até aos 100 °C correspondente à perda das águas de coordenação. Este passo não é observado para o complexo **4a**, indicando que as duas moléculas de H_2O presentes em cada complexo foram substituídas com sucesso por um ligando pypzH. Assim, o primeiro passo da curva de TGA de **4a** pode ser atribuído à decomposição do ligando pypzH, uma vez que a TGA do ligando pypzH puro mostra que o composto sublima e se decompõe num único passo no intervalo de 125 a 225 °C.

Os espectros vibracionais (IV e Raman) dos complexos **4a** e $\text{Gd(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (**4b**) são dominados pelas bandas dos ligandos NTA, que sofrem apenas pequenos desvios ou alterações de intensidade comparativamente às bandas correspondentes do complexo $\text{Ln(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No espectro de Raman (Figura 3.3), as bandas de intensidade muito fraca a *ca.* 1572, 1445, 1052, 1003, 711 e 289 cm^{-1} (identificadas pelas setas pretas na Figura 3.3) são atribuídas ao ligando pypzH. Uma banda a *ca.* 374 cm^{-1} , que não é observada nos espectros do ligando pypzH livre ou do complexo $\text{Ln(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi atribuída ao modo de elongação da ligação Ln–N (identificada pela seta vermelha na Figura 3.3). Uma atribuição semelhante foi já feita em complexos $\text{Ln(NTA)}_3(1,10\text{-fenantrolina})$ {Ln(III) = Eu, Gd}, que exibiam uma banda a 366 cm^{-1} ¹².

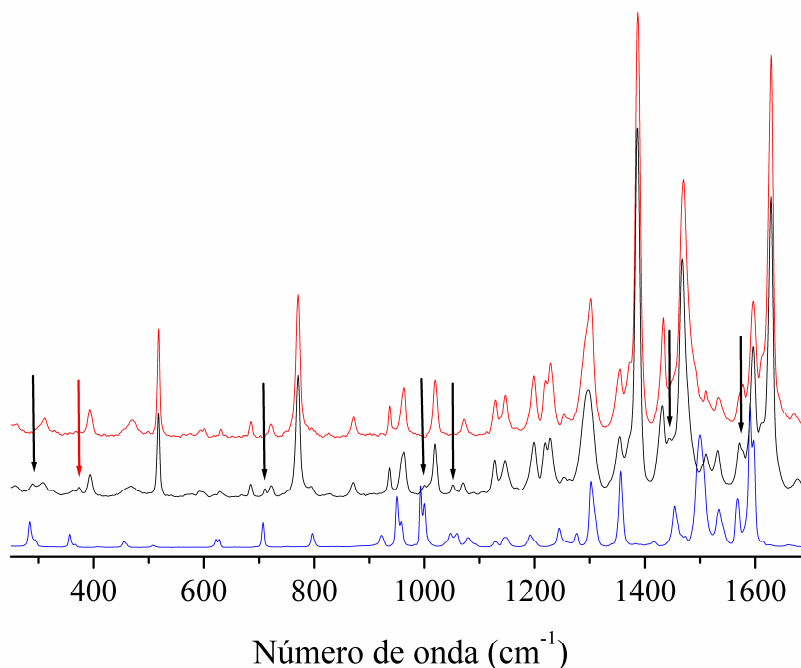


Figura 3.3. Espectros de Raman dos complexos de európio, $\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (**4a**) (—) e $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—) e do ligando pypzH (—).

Síntese e caracterização dos materiais suportados

O tratamento do MCM-41 com o ligando etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (pypzacetato) em refluxo de tolueno/ CH_2Cl_2 (solventes previamente destilados), realizado utilizando técnicas de Schlenk sob atmosfera de árgon, deu origem ao material suportado pypzacetato-MCM-41 (**5**). Para evitar a presença de água na preparação do material **5**, o MCM-41 foi previamente desidratado utilizando-se vácuo a 180 °C durante 2 horas e o ligando pypzacetato foi igualmente aquecido a 75 °C sob vácuo durante 2 horas.

O material **5** preparado continha 0,61 mmol g⁻¹ de ligando, de acordo com a quantidade de carbono obtida pela análise elementar (e sob o pressuposto de que o ligando não foi quimicamente modificado durante o processo de imobilização, o que foi confirmado mais tarde por estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido para o núcleo de ¹³C usando a técnica de MAS – descritos mais à frente). A difracção de raios-X de pós mostrou que a integridade estrutural do hóspede mesoporoso foi preservada durante o processo de imobilização (Figura 3.4), uma vez que é possível observar a presença das reflexões (100), (110) e (200), que sofreram pequenos desvios de 2 θ . Estes desvios revelam que a constante da célula unitária, *a*, sofreu uma expansão de 40,60 Å, no MCM-41, para 41,20 Å.

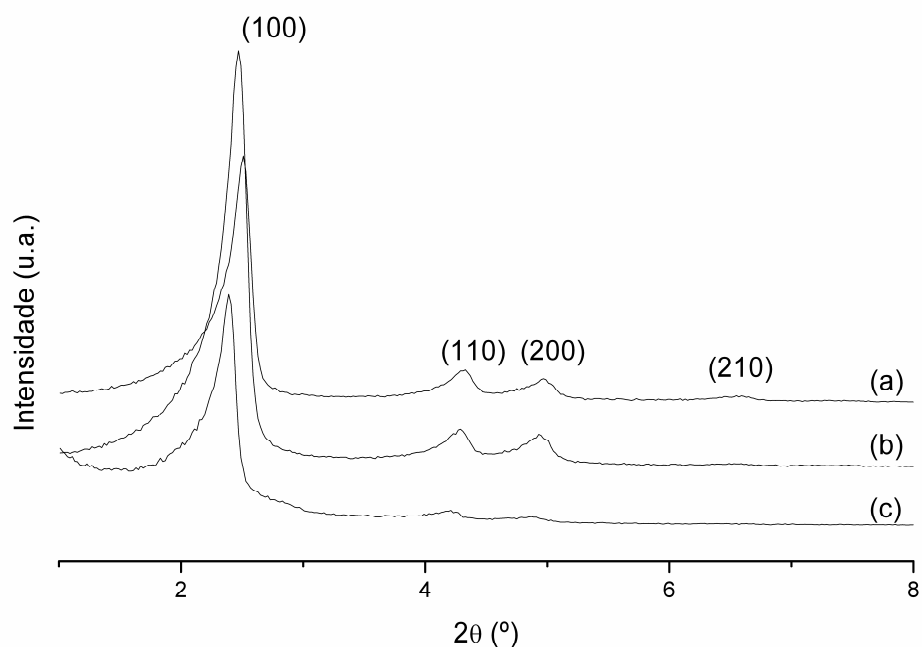


Figura 3.4. Difractogramas de raios-X de pós dos materiais (a) MCM-41, (b) pypzacetato-MCM-41 (**5**) e (c) Eu/pypzacetato-MCM-41 (**6a**).

Pela técnica de análise termogravimétrica (Figura 3.5) observou-se que o material **5** tem um único passo de decomposição de 11,1 % entre 200 e 400 °C. Por comparação com o ligando puro pypzacetato, que se decompõe num único passo entre 150 e 260 °C com uma perda de massa de aproximadamente 100 %, conclui-se que a perda de massa de 11,1 % no material **5** é menor que o valor calculado (14,1 %) com base na quantidade de ligando no material, que é de 0,61 mmol g⁻¹. Contudo, a análise termogravimétrica do material **5** mostra que a amostra adsorveu uma quantidade significativa de água durante a transferência da amostra para o aparelho de TGA ao ar, o que resultou numa desidratação de *ca.* 20 % da temperatura ambiente até 125 °C. Assim, com base nos dados de TGA, a percentagem de ligando no material **5** é 13,9 % considerando uma base anidra/desidratada, o que está de acordo com o valor de carbono determinado pela análise elementar. Através destes resultados pôde-se concluir que o aumento da estabilidade térmica da espécie orgânica no material **5** é consistente com a encapsulação do ligando nos canais do suporte de sílica e aponta para a presença de uma interacção hóspede-hospedeiro relevante.

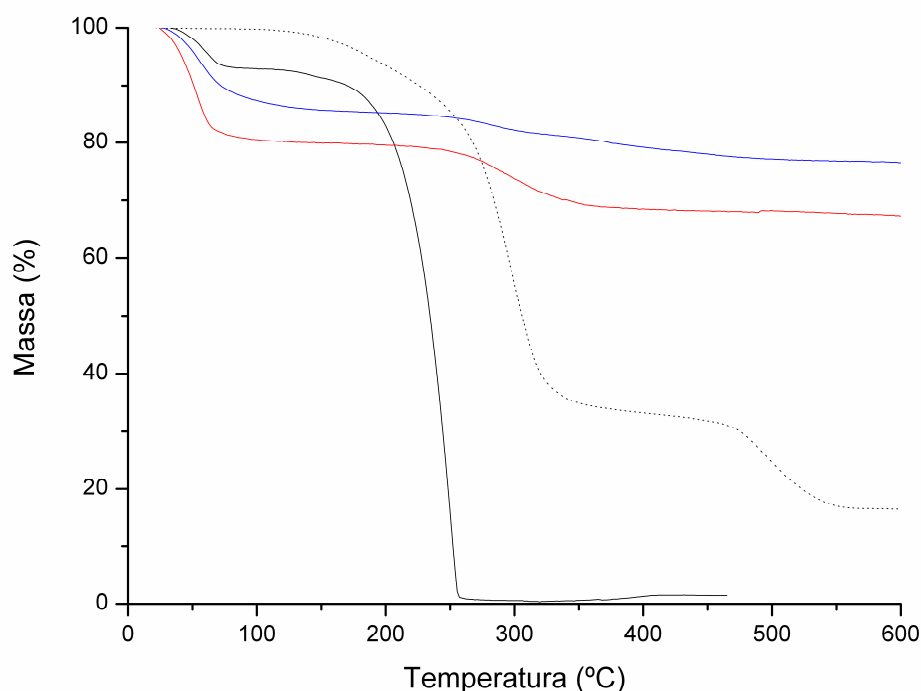


Figura 3.5. Curvas de termogravimetria do ligando pypzacetato (—), pypzacetato-MCM-41 (**5**) (—), Eu(NTA)₃(pypzacetato) (**1a**) (· · ·) e Eu/pypzacetato-MCM-41 (**6a**) (—).

Registaram-se espectros de IV para o pypzacetato, MCM-41 e material **5** no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . O MCM-41 apresenta uma banda muito larga centrada a 3500 cm^{-1} atribuída à elongação O-H das moléculas de água adsorvidas e/ou aos grupos Si-OH da superfície com ligações de hidrogénio. Nas condições experimentais utilizadas para obter os espectros, não foi possível observar a presença de grupos OH livres na superfície da sílica, que normalmente aparecem numa banda estreita a 3740 cm^{-1} . As vibrações Si-O-Si aparecem como uma banda muito forte a 1083 cm^{-1} e um ombro a *ca.* 1220 cm^{-1} (elongação antissimétrica), uma banda de intensidade média a 796 cm^{-1} (elongação simétrica) e uma banda forte a 460 cm^{-1} (flexão no plano). A banda de intensidade média a 963 cm^{-1} e o ombro fraco a *ca.* 555 cm^{-1} são atribuídos às vibrações Si-O nos silanóis^{13,14}. Após a inclusão do ligando pypzacetato no MCM-41, as bandas de absorção Si-O-Si não são afectadas. Por outro lado, as bandas a 963 e 555 cm^{-1} são desviadas para 957 e 575 cm^{-1} , o que pode ser um indicador de interacções por ligação de hidrogénio entre pypzacetato e o MCM-41¹⁵, envolvendo provavelmente o azoto do anel piridilo e os grupos silanol da superfície (Figura 3.6)¹⁶. A existência dessa interacção é apoiada pela estrutura cristalina do pypzacetato monohidratado¹⁷, na qual cada átomo de N de um anel piridilo está envolvido numa interacção por ligação de hidrogénio O-H...N forte e altamente direccional, com uma molécula de água de cristalização.

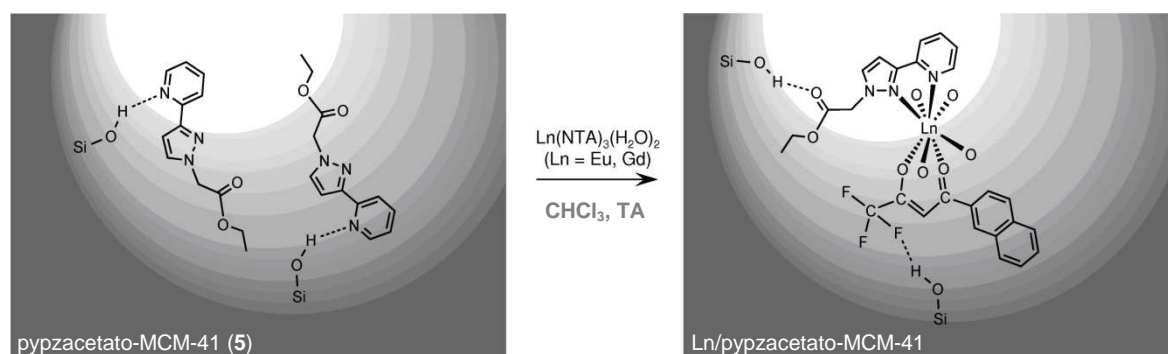


Figura 3.6. Representação esquemática dos materiais suportados e a natureza das interações hóspede-hospedeiro esperadas. Como forma de simplificação, apenas um dos três ligandos NTA no material Ln/pypzacetato-MCM-41 {Ln(III) = Eu (**6a**), Gd (**6b**)} está representado.

O espectro de IV do material pypzacetato-MCM-41 (**5**) na região 1300–1800 cm^{-1} apresenta diversas bandas fracas que podem ser atribuídas à molécula hóspede: 1741 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1572, 1498, 1465 e 1401 cm^{-1} . Estas bandas estão desviadas em 3 a 6 cm^{-1} para

uma frequência mais elevada comparativamente com as bandas correspondentes do ligando pypzacetato no estado sólido. De forma similar, o espectro de Raman do material **5** nas regiões $900\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ e $2850\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ apresenta diversas bandas dos modos dos ligandos que ou não foram desviadas ou foram desviadas em *ca.* 10 cm^{-1} , comparativamente com as bandas correspondentes do ligando livre, para frequências mais elevadas.

A Figura 3.7 mostra os espectros de RMN para o núcleo de ^{29}Si usando a técnica de CP MAS do material **5**. Os dois picos largos e sobrepostos a desvios químicos de $-101,5$ e $-109,0$ ppm no espectro de RMN para o núcleo de ^{29}Si usando a técnica de MAS são atribuídos, respectivamente, às espécies Q^3 e Q^4 da rede de sílica.

A aplicação de polarização cruzada provoca a transferência da magnetização dos prótons para o núcleo em estudo, o que permitiu por RMN para o núcleo de ^{29}Si pela técnica de CP MAS fosse possível observar: (i) presença das espécies Q^2 devido ao aparecimento de um pico fraco a *ca.* $\delta = -91$ ppm e (ii) um marcado crescimento na intensidade do pico das espécies Q^3 comparativamente com as espécies Q^4 . Estas alterações devem-se, tal como esperado, ao facto de as espécies Q^2 e Q^3 terem grupos hidroxilo. Foi obtido um espectro muito semelhante para o precursor MCM-41, sugerindo que a superfície do suporte não foi quimicamente modificada num grau quantificável durante o processo de inclusão.

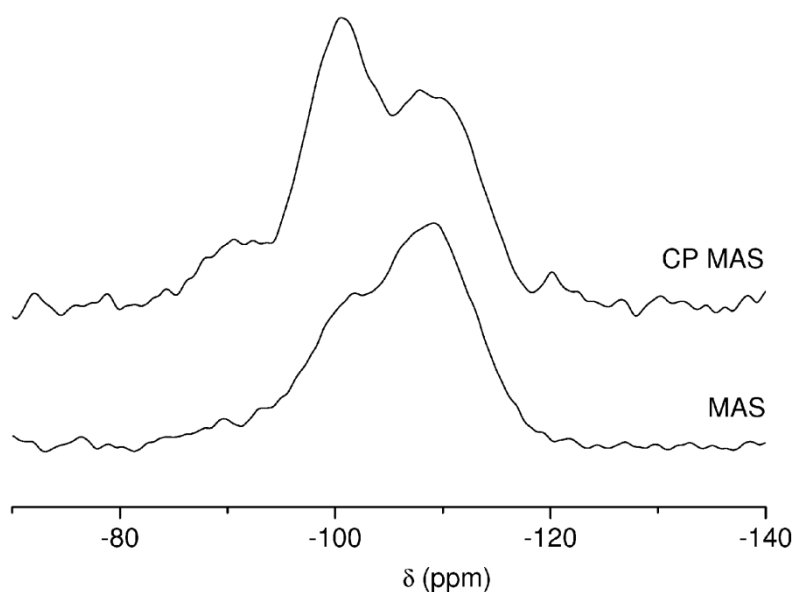


Figura 3.7. Espectros de RMN para o núcleo de ^{29}Si usando as técnicas de MAS e CP MAS do material pypzacetato-MCM-41 (**5**).

Esta conclusão foi confirmada pelo espectro de RMN para o núcleo de ^{13}C usando a técnica de CP MAS (Figura 3.8), tendo-se atribuído os picos obtidos com base no espectro de RMN para o núcleo de ^{13}C do ligando livre pypzacetato em solução. As ressonâncias dos átomos de carbono do C=O e dos anéis pirazolilo e piridilo são observadas no intervalo de desvios químicos de 100 a 170 ppm, o grupo metileno apresenta um sinal a $\delta = 52,9$ ppm e as ressonâncias para o grupo etilo são observadas a $\delta = 11,9$ e 61,9 ppm. Nenhum destes picos sofreu alteração em relação aos picos observados para o ligando pypzacetato livre, sugerindo que o ligando não sofreu alteração química durante o processo de inclusão. Considera-se que as condições de reacção utilizadas não levam à ligação covalente do ligando por uma reacção de transesterificação, isto é, a reacção dos grupos silanol na superfície com o grupo éster (COOEt) do pypzacetato não deram origem a espécies ligadas à superfície do tipo Si-O(CO)R, como foi reportado por *Sakthivel et al*¹⁸.

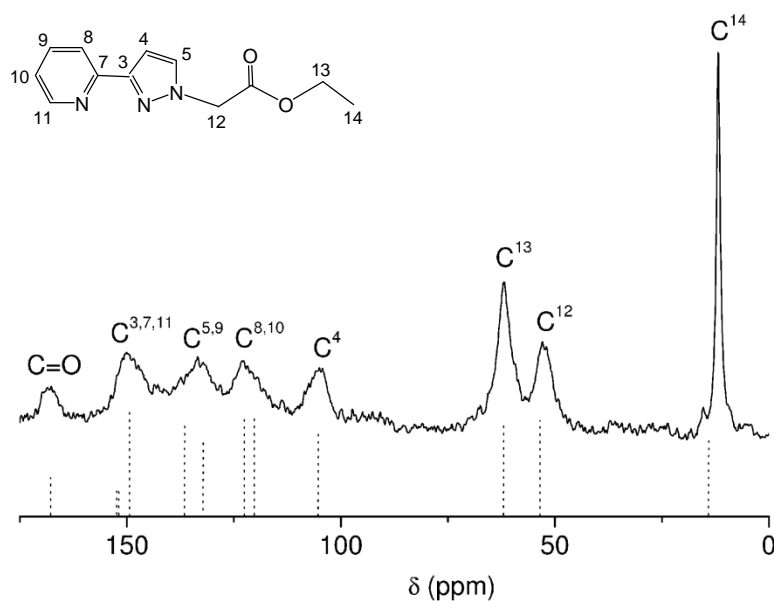


Figura 3.8. Espectro de RMN para o núcleo de ^{13}C usando a técnica de CP MAS do material pypzacetato-MCM-41 (**5**) comparado com as ressonâncias do pypzacetato em solução (as linhas tracejadas representam as intensidades relativas).

O tratamento do material pypzacetato-MCM-41 (**5**) com soluções contendo 1 equivalente de $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em clorofórmio, relativamente ao pypzacetato, originou dois materiais dopados com *ca.* 1,2 % de lantanídeo, aqui denominados por

Ln/pypzacetato-MCM-41 {Ln(III) = Eu (**6a**), Gd (**6b**)}. A razão molar C/Ln para ambos os materiais foi de *ca.* 52, próximo do valor esperado para complexos do tipo Ln(NTA)₃(pypzacetato) (**54**). A comparação dos valores das concentrações do ligando pypzacetato calculados para o material **5** e os materiais **6a** e **6b** indica que *ca.* 90 % do ligando pypzacetato foi extraído para a solução durante o tratamento do material **5** com Ln(NTA)₃·2H₂O. A diminuição da quantidade de pypzacetato está presumivelmente relacionada com o impedimento estereoquímico do fragmento Ln(NTA)₃. Por comparação com resultados anteriores sobre a imobilização do complexo tetraquis(β-dicet), [Eu(TTA)₄]⁻ {TTA = 2-tenoíltrifluoroacetona} no MCM-41¹⁹, pressupõe-se que a interacção hóspede-hospedeiro nos materiais **6a** e **6b** envolve ligações de hidrogénio entre os átomos de flúor dos complexos (e possivelmente os átomos de oxigénio dos grupos carbonilo) e os átomos de hidrogénio dos grupos silanol (Figura 3.6).

Foi realizada uma experiência teste em que se encapsulou directamente o complexo Eu(NTA)₃(pypzacetato) (**1a**) no MCM-41, utilizando as mesmas condições que na imobilização do Eu(NTA)₃·2H₂O no pypzacetato-MCM-41, mas os resultados não foram positivos, como indicam os resultados da análise elementar, onde o azoto estava abaixo do limite de detecção e o európio(III) se encontrava numa percentagem de 0,023 %, e também nas espectroscopias vibracionais, onde as bandas correspondentes ao complexo **1a** são de fraca intensidade.

A difracção de raios-X de pós dos materiais **6a** e **6b** (Figura 3.4) mostrou que a simetria hexagonal de longo alcance do hóspede mesoporoso não foi significativamente perturbada após a incorporação do Ln(NTA)₃ no pypzacetato-MCM-41. A Figura 3.5 mostra as curvas de TGA do material **6a** e do complexo **1a**. Verifica-se que a decomposição do complexo **1a** tem dois passos e ocorre no intervalo de temperatura de 225 a 575 °C, com uma perda de massa de 80,5 %. Ainda que o material **6a** apresente um valor inicial igual ao da curva do complexo **1a**, a sua decomposição ocorre lentamente no intervalo de temperatura de 225 a 500 °C, com diversos passos sobrepostos. A perda de massa de 8,0 % está de acordo com o valor teórico de 7,6 %, calculado assumindo que o material contém apenas complexos **1a** encapsulados numa concentração de 0,08 mmol g⁻¹ e que o aquecimento até 500 °C provoca a perda de massa de apenas 81 %.

O espectro de IV dos materiais **6a** e **6b** mostraram bandas de absorção dos ligandos NTA de muito fraca intensidade a 682, 1295, 1512, 1533 e 1549 cm⁻¹. Devido à baixa

concentração de ligando pypzacetato nos materiais **6a** e **6b** comparativamente ao material **5**, as bandas dos modos de pypzacetato não puderam ser identificadas e as bandas a 957 e 575 cm^{-1} do material **5** deslocaram-se para 963 e 556 cm^{-1} , que são as frequências tipicamente observadas para o MCM-41. Os espectros de Raman foram mais úteis na caracterização dos complexos de lantanídeos incorporados, mostrando que a maioria das bandas fortes e médias correspondentes aos complexos $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ao ligando pypzacetato não estavam deslocadas comparativamente com as bandas observadas nos espectros do ligando livre pypzacetato e dos complexos $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Contudo, algumas alterações podem ser atribuídas à formação de complexos encapsulados do tipo $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ (Figura 3.9).

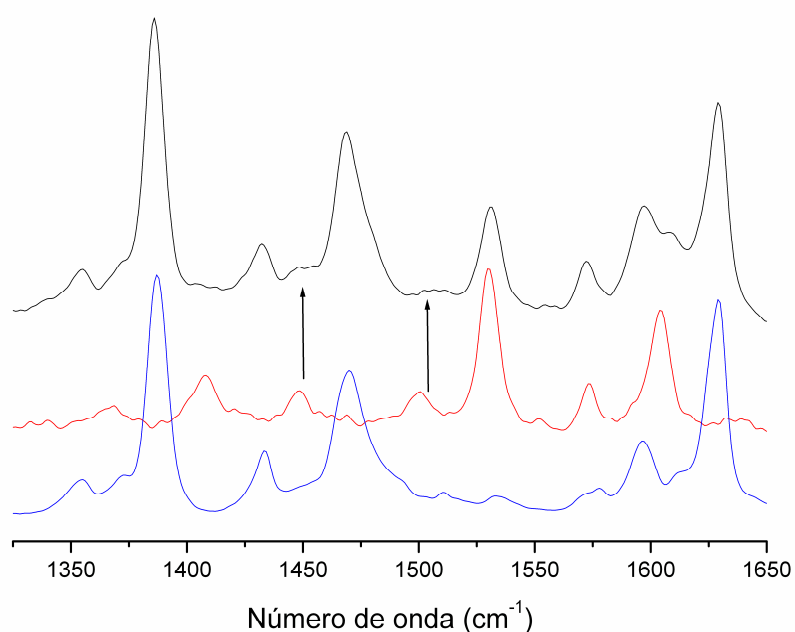


Figura 3.9. Espectros de Raman do Eu/pypzacetato-MCM-41 (**6a**) (—), pypzacetato-MCM-41 (**5**) (—) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—), no intervalo de 1325 a 1650 cm^{-1} .

De acordo com um estudo anterior sobre a imobilização do $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ no MCM-41 funcionalizado com um ligando pypzacetato¹¹, as bandas a 1448 e 1499 cm^{-1} (atribuídas à elongação C–N do anel pirazolilo e à elongação C–C entre os anéis pirazolilo e piridilo, respectivamente) são claramente afectadas pelo processo de inclusão, o que é consistente com a coordenação do ligando bidentado ao íon lantanídeo.

Estudos de fotoluminescência

Como já foi descrito em diversas publicações, as características luminescentes dos complexos de európio(III) são afectadas pela presença de água na primeira esfera de coordenação do metal. Por exemplo *Carlos, L. D. et al*²⁰ mostraram que a presença de moléculas de água desactiva fortemente o estado 5D_0 por meio de um canal não radiativo. Este canal não radiativo tem acoplamento com o modo normal de vibração das ligações O-H das moléculas de água. Neste trabalho, o material pypzacetato-MCM-41 (**5**), aquando do seu tratamento com soluções de $\text{Ln(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tinha Si-OH livres na superfície do MCM-41. Os silanóis não foram protegidos, uma vez que neste caso o complexo de európio(III) utilizado encontrava-se no seu máximo de coordenação, e como tal não seriam incluídos na primeira esfera de coordenação.

Os espectros de excitação do complexo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (**4a**) e do material $\text{Eu/pypzacetato-MCM-41}$ (**6a**) foram monitorizados em torno da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), visto ser esta a transição que apresenta maior intensidade relativa de emissão, conforme será apresentado mais à frente nos estudos dos espectros de emissão. Analisando os espectros de excitação do complexo **4a** e do material **6a** (Figura 3.10), medidos entre as linhas de emissão do európio(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, verifica-se que o espectro do complexo **4a** apresenta uma banda muito larga, devida aos estados excitados dos ligandos, entre 240 e 510 nm, sendo possível distinguir dois máximos relativos a 315 e 405 nm. Esta banda sobrepõe-se às linhas características do európio(III), atribuídas às transições $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_1$ (534 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (465 nm).

O espectro do material suportado apresenta uma banda larga atribuída aos estados excitados dos ligandos, entre 245 e 475 nm, sendo possível distinguir dois máximos relativos a 320 e 370 nm, e uma linha intra- $4f^6$ de menor intensidade relativa à transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$. A banda atribuída aos estados excitados dos ligandos tem uma maior intensidade relativamente às linhas intra- $4f^6$, o que indica que o processo de sensibilização do európio(III) é mais eficiente do que a excitação directa para os níveis intra- $4f^6$. No espectro do complexo **4a** a banda larga associada à componente de excitação dos ligandos é mais larga e está desviada para o vermelho (isto é, para comprimentos de onda maiores), e a intensidade relativa das linhas intra- $4f^6$ é superior à observada no material suportado. Estas diferenças são devidas, possivelmente, às alterações subtis nas estruturas dos

complexos de európio(III) nos dois sistemas e ao aparente efeito benéfico que o hóspede mesoporoso tem no processo de sensibilização.

Os espectros de emissão do complexo **4a** (Figura 3.11), medidos à temperatura ambiente, foram obtidos por excitação via estados excitados dos ligandos (315 nm) ou por excitação directa nos níveis intra-4f⁶ (⁵D₂, 534 nm). Observam-se as linhas intra-4f⁶, típicas do ião európio(III) atribuídas a transições entre os estados excitados ⁵D_{0,1} e os estados do multiplete fundamental (⁷F₀₋₄). A energia e o número de linhas de emissão não dependem do comprimento de onda de excitação, sugerindo que os iões európio(III) ocupam, em média, o mesmo ambiente local. Mais ainda, a presença de uma única linha para a transição não degenerada ⁵D₀ → ⁷F₀ (que ocorre entre estados não degenerados) em conjunto com a presença de, respectivamente, 3 e 5 componentes de Stark das transições ⁵D₀ → ⁷F_{1,2}, reforçam a conclusão de que os iões európio(III) ocupam a mesma esfera de coordenação.

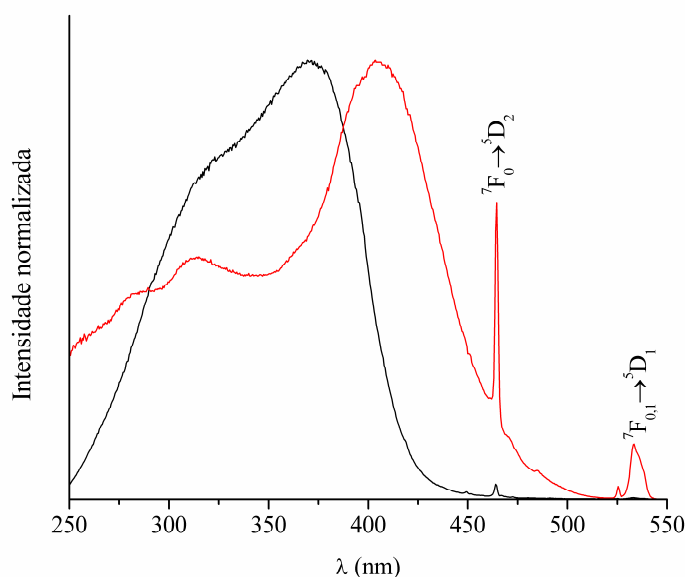


Figura 3.10. Espectros de excitação à temperatura ambiente do complexo Eu(NTA)₃(pypzH) (**4a**) (—) e do material Eu/pypzacetato-MCM-41 (**6a**) (—) monitorizados a 612 nm.

Com o objectivo de obter maior informação sobre o número de ambientes locais do ião európio(III) no material suportado, a emissão foi medida a 14 K. A diminuição de temperatura permite diminuir a probabilidade de transição não radiativa, aumentando assim a razão sinal/ruído da medida e ainda, verificar a existência de emissão associada a iões európio(III) termicamente desactivados.

Os espectros de emissão (Figura 3.12) do material Eu/pypzacetato-MCM-41 (**6a**) a baixa temperatura (14 K) foram medidos por excitação via estados excitados dos ligandos (370 nm) e por excitação directa dos níveis intra-4f⁶ (⁵D₂, 465 nm). Verificou-se que a energia, o número de componentes de emissão e a dependência da intensidade relativa das linhas de emissão com o comprimento de onda de excitação são, aproximadamente, as mesmas para o material **6a** e para o complexo Eu(NTA)₃(pypzH) (**4a**), indicando que o ambiente de coordenação local do európio(III) é igual em ambos os compostos. Assim, conclui-se que a energia e o número de linhas de emissão não dependem do comprimento de onda de excitação.

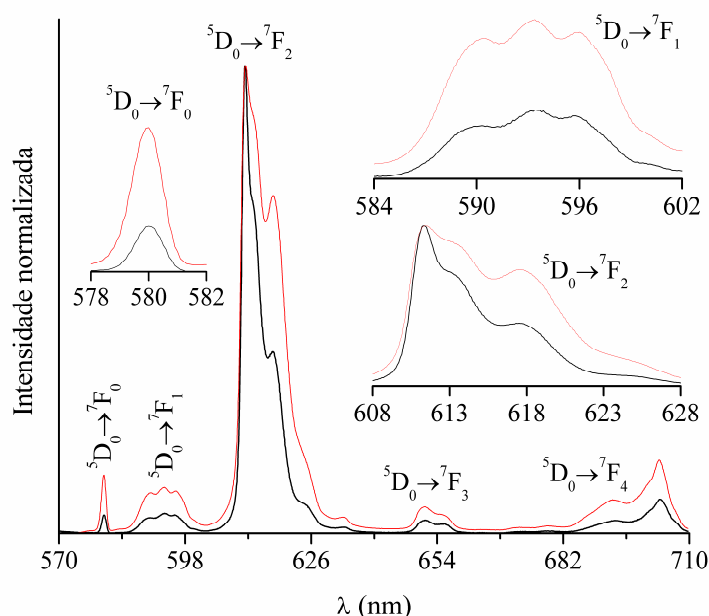


Figura 3.11. Espectros de emissão à temperatura ambiente do complexo Eu(NTA)₃(pypzH) (**4a**) excitado a 315 nm (—) e 534 nm (—). As transições ⁵D₀ → ⁷F₀₋₂ encontram-se em detalhe, respectivamente, nas partes (b), (c) e (d).

Observou-se a presença de uma banda com uma intensidade negligenciável entre 410 e 560 nm (Figura 3.12a). Esta banda pode ser atribuída à emissão dos estados tripleto dos ligandos e por outro lado, a sua intensidade negligenciável revela a existência de uma energia de transferência eficiente entre os ligandos e os iões európio(III); estes pontos serão abordados em detalhe no estudo do material isoestrutural de gadolínio(III). O facto do complexo imobilizado apresentar transições mais largas (*e.g.*, a transição ⁵D₀ → ⁷F₀ apresenta uma largura da banda a meia altura (fwhm) de *ca.* 29 cm⁻¹ no complexo **4a** e *ca.*

48 cm⁻¹ no complexo imobilizado) indica uma maior distribuição dos ambientes locais do európio(III) no complexo imobilizado no hospede MCM-41. Assim, a fwhm da linha da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e as alterações na intensidade relativa das transições do európio(III) com a variação do comprimento de onda apontam para uma elevada distribuição de ambientes de európio(III) semelhantes, provavelmente relacionados com pequenas diferenças nas posições e/ou conformações dos ligandos NTA. À temperatura ambiente, as características luminescentes são semelhantes às observadas a 14 K.

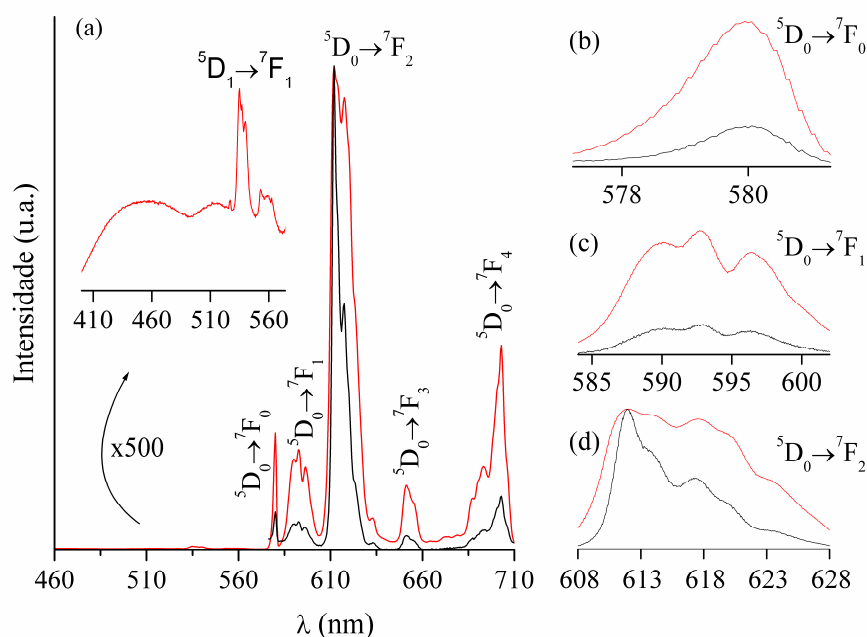


Figura 3.12. (a) Espectros de emissão (a 14 K) do material Eu/pypzacetato-MCM-41 (**6a**) excitado a 370 nm (—) e 465 nm (—). As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ encontram-se em detalhe, respectivamente, nas partes (b), (c) e (d).

Os tempos de vida do nível 5D_0 do complexo Eu(NTA)₃(pypzH) (**4a**) e do material Eu/pypzacetato-MCM-41 (**6a**) foram estimados com base nas curvas de decaimento de emissão monitorizadas em torno da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e excitadas com o comprimento de onda que maximizam a emissão do európio(III), nomeadamente via estados excitados dos ligandos, sendo de 315 nm para o complexo **4a** e 320 nm para o material **6a**. As curvas apresentam um comportamento exponencial simples e os tempos de vida obtidos são de $0,508 \pm 0,002$ ms para o complexo **4a** e $0,229 \pm 0,002$ ms para o material **6a** (Tabela 3.1).

Para melhor compreender as taxas de decaimento associadas ao complexo **4a** e ao **6a**, as

probabilidades de transição radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}), e a eficiência quântica do nível 5D_0 (q), foram estimadas com base nos dados de emissão e nos tempos de vida obtidos sob excitação via estados dos ligandos a 315-320 nm (Tabela 3.1). A metodologia usada está exaustivamente descrita na literatura¹², tendo-se considerado um índice de refração médio de 1,5 para todos os materiais, e assumindo que apenas os processos não radiativos e radiativos estariam envolvidos na despopulação dos estados excitados 5D_0 . O valor de q (46,1 %) para o complexo **4a** é um pouco inferior ao já publicado para o complexo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzacetato})$ (52,9 %)¹¹. A diferença nos valores de q para estes dois complexos é explicada pelos valores diferentes de k_{nr} : $1,061 \text{ ms}^{-1}$ para o complexo **4a** em comparação com $0,739 \text{ ms}^{-1}$ para o $\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzacetato})$. Para o material **6a**, obteve-se um valor de k_{nr} mais elevado ($3,447 \text{ ms}^{-1}$), que influencia o valor de q , tornando-o mais baixo (21,1 %). A presença de um canal não radiativo no material suportado que está ausente nos complexos não suportados é reforçada pelo valor do rendimento quântico absoluto de emissão medido para o complexo **6a** (15 %), mais baixo que o medido para o complexo **4a** (35 %). Obteve-se um valor de q de 39,9 % para o MCM-41 derivatizado com o complexo representado na Figura 3.1¹¹. A diferença entre este valor e o determinado para o complexo modelo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzacetato})$ é mais uma vez explicada pelo facto do valor de k_{nr} ($1,270 \text{ ms}^{-1}$) ser superior para o material suportado, mostrando a presença de canais não radiativos.

Tabela 3.1. Tempo de vida experimental (τ), probabilidade de transição radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}), eficiência quântica (q) do nível 5D_0 e rendimento quântico absoluto de emissão (ϕ) para o complexo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (**4a**) e o material $\text{Eu/pypzacetato-MCM-41}$ (**6a**). Estes parâmetros foram calculados usando espectros de emissão medidos à temperatura ambiente excitados via estados excitados dos ligandos.

	$\lambda_{ex}(\text{nm})$	$\tau(\text{ms})$	$k_r(\text{ms}^{-1})$	$k_{nr}(\text{ms}^{-1})$	$q(\%)$	$\phi(\%)$
$\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (4a)	351	$0,508 \pm$ 0,002	0,980	1,061	46,1	35
$\text{Eu/pypzacetato-MCM-41}$ (6a)	320	$0,229 \pm$ 0,002	0,920	3,447	21,1	15

Para melhor interpretar o papel dos estados excitados dos ligandos no material **6a**, foram estudadas as propriedades de emissão do MCM-41, $\text{Gd(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (**4b**) e $\text{Gd/pypzacetato-MCM-41}$ (**6b**). Apesar do MCM-41 ser emissor na zona do visível, com duas emissões nas regiões espectrais do vermelho e do azul-verde²¹, o material preparado no presente trabalho é opticamente inactivo e, por isso, a sua contribuição para as características de emissão dos materiais suportados foi desprezada. O estudo dos materiais isoestruturais de gadolínio(III) deve-se ao facto de este elemento, como já foi referido, não apresentar emissão na região UV.

Como pode ser observado na Figura 3.13, o espectro de emissão do complexo **2** apresenta uma banda larga assimétrica entre 400 e 600 nm, centrada a *ca.* 480 nm. Esta banda assemelha-se à exibida pelos complexos $\text{Gd(NTA)}_3(\text{pypzacetato})$ ¹¹ e $\text{Gd(NTA)}_3(1,10\text{-fenantrolina})$ ¹² e pode ser atribuída à convulsão das emissões dos estados singuleto (S_1 , 480 nm) e tripleto (T_1 , região de comprimentos de onda superiores) dos ligandos NTA¹⁶. O espectro de emissão do material $\text{Gd/pypzacetato-MCM-41}$ (**6b**) ocorre na mesma região espectral que o espectro do complexo $\text{Gd(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (**4b**), com um aumento da intensidade da componente T_1 (530 nm) relativamente ao estado S_1 (480 nm). Tal indica que a conversão interna e o cruzamento intersistemas entre S_1 e T_1 parecem estar melhorados no material, uma vez que a emissão do tripleto é maior em relação à do complexo **4b**.

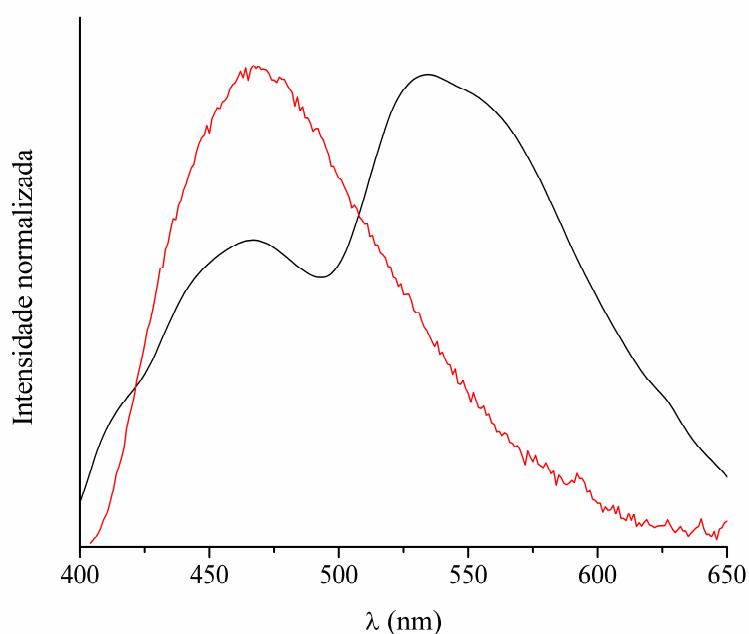


Figura 3.13. Espectros de emissão à temperatura ambiente do $\text{Gd(NTA)}_3(\text{pypzH})$ (**4b**) (—) e $\text{Gd/pypzacetato-MCM-41}$ (**6b**) (—), excitados a 370 e 380 nm, respectivamente.

As curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente foram monitorizadas a 480 nm para o complexo **4b**, a 480 e 530 nm para o material **6b**, e a 380 nm para o material pypzacetato-MCM-41 (**5**). As curvas de decaimento de emissão medidas a 480 nm para o complexo **4b** e o material **6b**, e a 380 nm para o material **5** estão para além dos limites de detecção do equipamento (10^{-5} s), o que é consistente com a atribuição de um estado singuleto. A curva de decaimento de emissão medida a 530 nm para o material **6b** pode ser bem ajustada a uma função exponencial simples e obtém-se um tempo de vida de $1,282 \pm 0,03$ ms. Este valor é semelhante ao publicado para o complexo $\text{Gd(NTA)}_3(\text{pypzacetato})$ ($1,85 \pm 0,03$ ms a 14 K)¹¹, e portanto, coerente com a atribuição do pico a 530 nm no espectro de emissão do material **6b** a um estado tripleto dos ligandos NTA. A posição do estado tripleto do material **6b** (18868 cm^{-1}) encontra-se desviada para o vermelho, relativamente àquela observada para o complexo $\text{Gd(NTA)}_3(\text{pypzacetato})$ (553 nm , 18083 cm^{-1})¹¹. Verifica-se que a magnitude do deslocamento energético dos estados T_1 (785 cm^{-1}) é semelhante à observada comparando o complexo $\text{Gd(NTA)}_3(\text{pypzacetato})$ com o complexo representado na Figura 3.1¹¹. Assim, podemos também sugerir que é esperada uma maior taxa de transferência de energia do ligando para o európio(III); à medida que a via de transferência $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ se torna no canal com maior taxa de transferência (devido à dominância do mecanismo de troca²²), pode verificar-se uma maior retrotransferência de energia de volta ao ligando, contribuindo para um aumento do parâmetro k_{nr} .

CONCLUSÕES

Como referido na introdução, existe um grande interesse em encontrar materiais para suporte de complexos de lantanídeos luminescentes, através de uma interacção não covalente hóspede-hospedeiro. As ciclodextrinas são um bom exemplo de hospedeiros orgânicos que têm sido aplicados neste campo com sucesso²³⁻²⁵. Aqui foi mostrado que o complexo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{pypzacetato})$ pode ser encapsulado nos poros do MCM-41 com sucesso, sem necessidade de funcionalizar a superfície de sílica do hóspede. A interacção hóspede-hospedeiro parece envolver ligações de hidrogénio entre os silanóis da superfície e o grupo carbonilo do ligando pypzacetato e/ou os átomos de flúor no ligando NTA.

Embora estas interacções sejam fracas, elas parecem afectar as propriedades de emissão do complexo de terra rara por distorção da geometria de coordenação.

Com a preparação dos materiais análogos dopados com gadolínio(III), foi possível demonstrar que a eficiência quântica do material dopado com európio(III) é menor que o do complexo modelo contendo o ligando pypzH. Isto deve-se à presença de um estado excitado dos ligandos orgânicos que se encontra aproximadamente ressonante com o nível intra- $4f^6 \ ^5D_1$, abrindo um canal não radiativo adicional, que pode ser responsável pela maior probabilidade de transição não radiativa.

BIBLIOGRAFIA

1. K. Binnemans, J. C. B. K.A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amesterdão, 35 (2005) 107.
2. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva, *Coordination Chemistry Reviews*, 196 (2000) 165.
3. P. Escribano, B. Julian-Lopez, J. Planelles-Arago, E. Cordoncillo, B. Viana, C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 23.
4. L. Fu, H. Zhang, P. Boutinaud, *Journal of Materials Science and Technology*, 17 (2001) 293.
5. A. N. Gleizes, A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, *Journal of Alloys and Compounds*, 374 (2004) 303.
6. A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, A. Gleizes, A. Galarneau, D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83 (2005) 35.
7. A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, E. Philippot, A. Gleizes, A. Galarneau, D. Brunel, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amesterdão, 142 (2002).
8. Q. G. Meng, P. Boutinaud, A. C. Franville, H. J. Zhang, R. Mahiou, *Microporous and Mesoporous Materials*, 65 (2003) 127.
9. Q. G. Meng, P. Boutinaud, H. J. Zhang, R. Mahiou, *Journal of Luminescence*, 124 (2007) 15.

10. L. C. Cides da Silva, T. S. Martins, M. Santos Filho, E. E. S. Teotônio, P. C. Isolani, H. F. Brito, M. H. Tabacniks, M. C. A. Fantini, J. R. Matos, *Microporous and Mesoporous Materials*, **92** (2006) 94.
11. S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Chemistry of Materials*, **17** (2005) 5077.
12. J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Journal of Luminescence*, **113** (2005) 50.
13. M. V. Landau, S. P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, *Microporous and Mesoporous Materials*, **33** (1999) 149.
14. M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials*, **12** (2000) 898.
15. E. Hadjoudis, A. B. Bourlinos, D. Petridis, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **42** (2002) 275.
16. I. G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N. S. Golubev, G. H. Findenegg, H. H. Limbach, *Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 11924.
17. A. C. Coelho, I. S. Gonçalves, F. A. Almeida Paz, *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, **63** (2007) 1380.
18. A. Sakthivel, M. Abrantes, A. S. T. Chiang, F. E. Kühn, *Journal of Organometallic Chemistry*, **691** (2006) 1007.
19. Q. H. Xu, L. S. Li, X. S. Liu, R. Xu, *Chemistry of Materials*, **14** (2002) 549.
20. L. D. Carlos, C. de Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves, J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Molecular Physics*, **101** (2003) 1037.
21. L. S. Fu, R. A. Sá Ferreira, A. Valente, J. Rocha, L. D. Carlos, *Microporous and Mesoporous Materials*, **94** (2006) 185.
22. F. R. G. E. Silva, O. L. Malta, *Journal of Alloys and Compounds*, **250** (1997) 427.
23. S. S. Braga, R. A. Sá Ferreira, I. S. Gonçalves, P. Ribeiro-Claro, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, L. D. Carlos, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **44** (2002) 261.
24. S. S. Braga, R. A. Sá Ferreira, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, J. Rocha, J. J. C. Teixeira-Dias, L. D. Carlos, *Journal of Physical Chemistry B*, **106** (2002) 11430.

25. J. A. Fernandes, S. S. Braga, M. Pillinger, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Polyhedron*, 25 (2006) 1471.

Capítulo IV

ESTUDO DE COMPLEXOS DE TRIS(β -DICETONATO) COM GRUPOS PIRIDILO ANCORADOS NO MCM-41

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	92
RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
Síntese e caracterização dos complexos modelo	94
Síntese e caracterização dos materiais suportados	97
Estudos de fotoluminescência	108
CONCLUSÕES	116
BIBLIOGRAFIA	117

INTRODUÇÃO

Os complexos de tris(β -dicetonato) de lantanídeos (Ln) do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicet})_3\text{L}_2$ com ligandos monodentados (L), como o dimetilsulfóxido¹ (DMSO) e ligandos bidentados (L_2) de azoto, como a 2,2'-bipiridina²⁻⁴, 1,10-fenantrolina²⁻⁵, diazabutadienos⁶ e pirazolilpiridinas⁷, encontram-se facilmente na literatura, em contraste com os complexos do tipo $\text{Ln}(\beta\text{-dicet})_3(\text{L}')(\text{L}'')$ com dois ligandos diferentes (L' e L''), dos quais apenas alguns exemplos são encontrados na literatura⁸⁻¹¹.

O primeiro deste tipo de complexos foi publicado por *Benelli et al.*⁸ em 1990. Os autores sintetizaram e caracterizaram os complexos $\text{Ln}(\text{HFA})_3(\text{NITiPr})(\text{H}_2\text{O})$ {Ln(III) = Eu, Gd, HFA = hexafluoroacetilacetato e NITiPr = 2-isopropil-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1*H*-imidazol-1-oxil-3-óxido} com o objectivo de estudar as interacções electromagnéticas entre o gadolínio e os nitróxidos de nitrilo ($\text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{O}$).

Estudos mais recentes exploram as características de fosforescência, fotoluminescência e electroluminescência de complexos assimétricos de európio(III) com pirazonas^{9,10} e β -dicetonatos^{11,12}. Os complexos com pirazonas são conhecidos por terem propriedades de electroluminescência que permitem a sua aplicação em OLEDs (díodos orgânicos emissores de luz). No estudo comparativo das características de fotoluminescência de complexos do tipo $\text{Eu}(\text{pirazolona})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu}(\text{pirazolona})_3(\text{TPPO})(\text{H}_2\text{O})$ {pirazolona = 1-fenil-3-metil-4-(1-naftoil)-5-pirazolato (L1) e

1-fenil-3-metil-4-(4-dimetilaminobenzoil)-5-pirazolato (**L2**) (*vide* Figura 1.5., Capítulo I), TPPO = óxido de trifenilfosfina}, verificou-se que a troca dos ligandos altera o rendimento quântico absoluto de emissão. A substituição de água pelo ligando TPPO provocou um aumento deste rendimento em 18 % nos complexos com o ligando **L1** e de 24 % para o **L2**¹⁰.

Os exemplos de complexos assimétricos de európio(III) com β -dicetonatos são bastante recentes. *Lima et al.*¹¹ reportam a síntese e incorporação em derivados de sol-gel do complexo $\text{Ln}(\text{BTA})_3(4,4'\text{-bipiridina})(\text{EtOH})$ $\{\text{Ln(III)} = \text{Eu, Gd, BTA} = 1\text{-(2-fenil)-3,3,3-trifluoroacetato}\}$. Verificou-se que a eficiência quântica aumenta de 37,8 % no complexo, para 49,2-51,0 % no híbrido, conforme a dopagem é feita por solvólise em ácido acético ou hidrólise convencional. Verificou-se ainda que estes materiais são *ca.* 100 % fotoestáveis sob excitação UVA (360 nm), enquanto sob excitação UVB (320 nm) e UVC (290 nm) ocorre fotodegradação, pelo que são bons candidatos para aplicações em OLEDs.

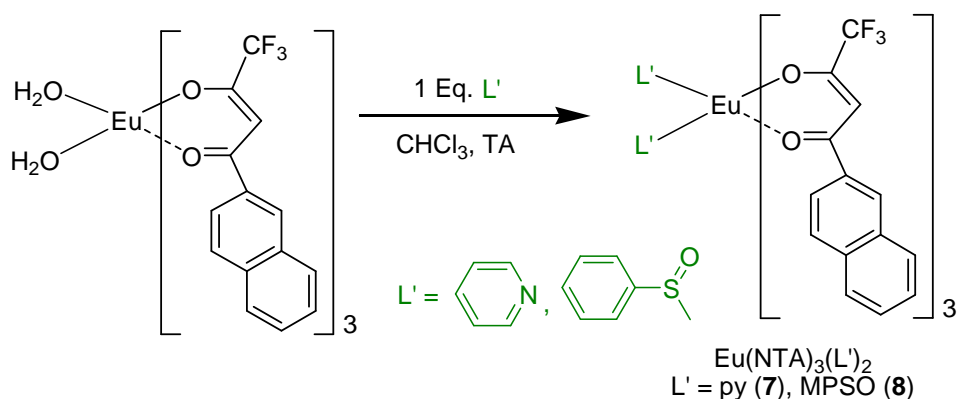
No segundo exemplo encontrado na literatura, *De Silva et al.*¹² reportam a síntese de complexos com rendimentos quânticos relativamente elevados que podem ter aplicação em electroluminescência. Os complexos assimétricos aqui apresentados são $\text{Eu}(\text{HFA})(\text{dimetoxibipiridina})(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Eu}(\text{HFA})(\text{dimetilfenantrolina})(\text{EtOH})$ com rendimentos quânticos de 48 e 39 %, respectivamente.

No trabalho descrito neste Capítulo, o MCM-41 foi funcionalizado com grupos piridilo (**L"**) e em seguida tratado com o complexo de $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Ln(III)} = \text{Eu, Gd; NTA} = 1\text{-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetato}\}$ tendo-se formado na sua superfície a espécie monosubstituída $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{L"})$. Subsequentemente, as moléculas de água coordenadas foram substituídas por piridina (py) ou metilfenilsulfóxido (MPSO), dando origem às espécies $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{py})(\text{L"})$ e $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})(\text{L"})$. Os materiais suportados foram caracterizados por difracção de raios-X de pós, isotérmicas de adsorção de N_2 , análise termogravimétrica, ressonância magnética nuclear de estado sólido, espectroscopias vibracionais (IV e Raman) e de fotoluminescência. Os complexos modelo, $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{py})_2$ e $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})_2$ foram também sintetizados e caracterizados, de forma a apoiar a caracterização dos composto híbridos preparados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese e caracterização dos complexos modelo

Os complexos modelo foram sintetizados de modo a simular o ambiente de coordenação do európio(III) e do gadolínio(III) nos materiais. Inicialmente foram sintetizados os complexos com a fórmula $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{EPA})_2$ {Ln (III) = Eu, Gd e EPA = etilo 4-piridilacetato}, pela reacção do $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com excesso de uma solução de EPA em clorofórmio à temperatura ambiente. Foram obtidos óleos de cores laranja no caso do európio, e amarela no caso do gadolínio. Estes óleos dificultaram a análise dos complexos e o estudo das suas propriedades fotofísicas. Foram então preparados os complexos $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{L}')_2$ com $\text{L}' = \text{piridina}$ (**7**) ou MPSO (**8**) (Esquema 4.1), utilizando excesso de piridina ou MPSO nas mesmas condições, tendo-se obtido sólidos de cor salmão claro.



Esquema 4.1.

Os complexos foram analisados por diversas técnicas. Relativamente à análise termogravimétrica (Figura 4.1), verificou-se que a curva de decomposição do complexo **7** é bastante semelhante à do reagente de partida, $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em termos das percentagens de perda de massa, a qual ocorre a temperaturas ligeiramente mais elevadas. O complexo **7** decompõe-se em três passos principais entre 70 e 615 °C, deixando uma massa residual de 20 %. As perdas de massa em cada um destes passos são de 3 % até 150 °C, de *ca.* 57 % entre 175 e 425 °C e 20 % entre 500 e 615 °C. O complexo **8** apresenta uma curva de decomposição de apenas dois passos de 100 a 615 °C, deixando uma massa residual de 19 %. O primeiro passo com 70 % de perda de massa ocorre no intervalo de temperaturas de 100 a 425 °C e o segundo passo, com 11 % de perda de massa, ocorre entre 500 e 615 °C.

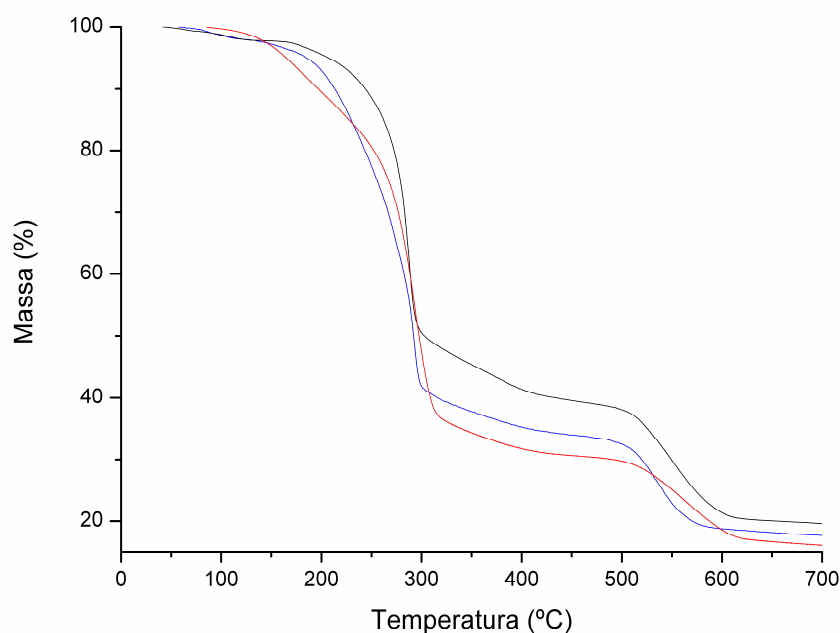


Figura 4.1. Curvas de termogravimetria dos complexos $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})_2$ (**7**) (—), $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})_2$ (**8**) (—) e $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—).

Foram analisados os espectros vibracionais de IV e Raman dos complexos **7** e **8** e dos reagentes de partida, $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, piridina e MPSO. A maioria das bandas presentes nos espectros dos complexos **7** e **8** são facilmente correlacionadas com bandas pertencentes aos reagentes, com pequenas alterações de intensidade e frequência.

Para o complexo **7**, as bandas pertencentes à piridina são observadas a 1430 e 701 cm^{-1} no espectro de IV e a 1036 , 1006 e 652 cm^{-1} no espectro de Raman (Figura 4.2), com intensidade mais baixa que a das bandas pertencentes ao complexo de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Na caracterização do complexo **8**, as bandas correspondentes ao MPSO são observadas a 3019 , 2919 , 1091 , 1048 , 1017 e 997 cm^{-1} no espectro de IV e a 2918 , 1092 e 999 cm^{-1} no espectro de Raman (Figura 4.2), com intensidade mais baixa que a das bandas pertencentes ao complexo de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No espectro de IV deste complexo, as bandas observadas a 3019 e 2919 cm^{-1} são atribuídas à vibração do metilo e as bandas no intervalo de 1100 a 1000 cm^{-1} são atribuídas a vibrações das ligações nos grupos fenilo e sulfóxido. Uma nova banda a 1017 cm^{-1} pode ser atribuída à elongação da ligação $\text{S}=\text{O}$. Por analogia com o comportamento do complexo de DMSO já conhecido, o deslocamento desta banda relativamente à banda do MPSO líquido (1070 cm^{-1}) é consistente com a presença de ligandos de MPSO com coordenação pelo átomo de oxigênio¹³.

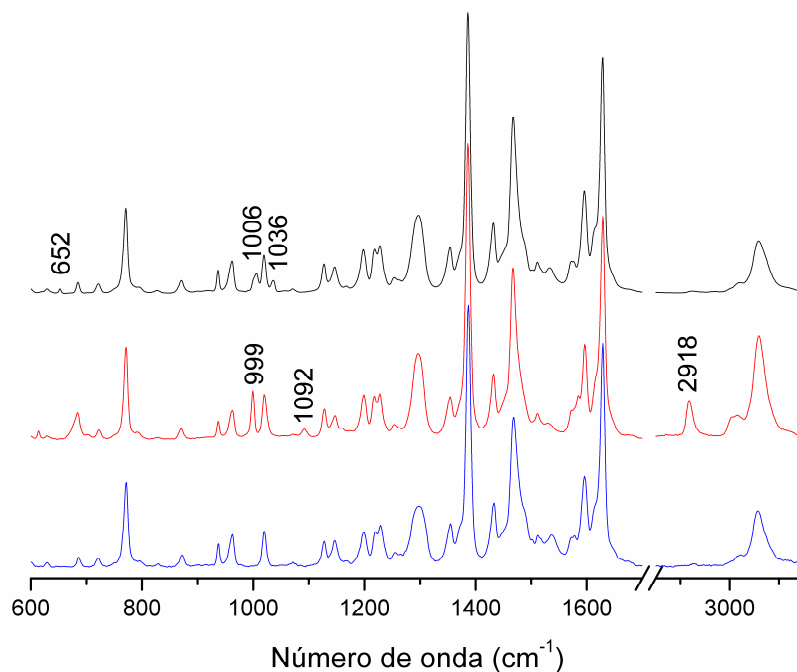
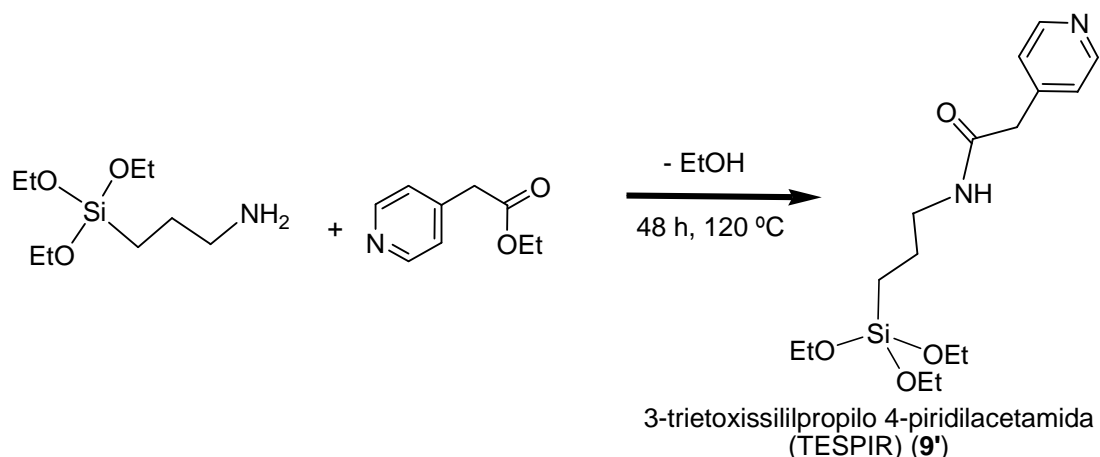


Figura 4.2. Espectros de Raman dos complexos $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})_2$ (**7**) (—), $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})_2$ (**8**) (—) e $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—).

Os complexos $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})_2$ (**7**) e $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})_2$ (**8**) foram ainda caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) para o núcleo de ^1H em CDCl_3 , tendo-se obtido sinais com desvios químicos entre 0 e 10 ppm; ainda que o estado fundamental do európio(III) seja um estado diamagnético, outros estados paramagnéticos são termicamente acessíveis. Assim, observam-se compostos claramente paramagnéticos com desvios químicos, em espectros de RMN para o núcleo de ^1H , distribuídos na região de desvios químicos entre - 30 e 90 ppm e outros com paramagnetismo muito baixo ou mesmo nulo². Nos espectros obtidos, observa-se a presença de todos os sinais esperados, ainda que apresentem alguns desvios, o que é indicador da coordenação dos ligandos ao európio(III). O sinal do C-H do β -dicetonato é observado a $\delta = 2,94$ e $2,70$ ppm, respectivamente, para **7** e **8**. No espectro do complexo **7** é ainda possível observar sinais a *ca.* $\delta = 13,15$, $9,15$ e $8,79$ ppm, atribuídos respectivamente aos H_α , H_γ e H_β dos anéis de piridina, no intervalo de desvios químicos de $8,60$ a $7,36$ ppm observa-se um multipletto pertencente aos H do grupo naftoilo. No espectro do complexo **8**, os sinais correspondentes ao ligando MPSO são observados a $\delta = 9,51$ ppm para o H_α , e o H_β e H_γ aparecem misturados com os sinais do grupo naftoilo no intervalo de desvios químicos de $8,8$ a $6,4$ ppm; quanto aos sinais dos grupos metilo estes são observados a $4,35$ ppm.

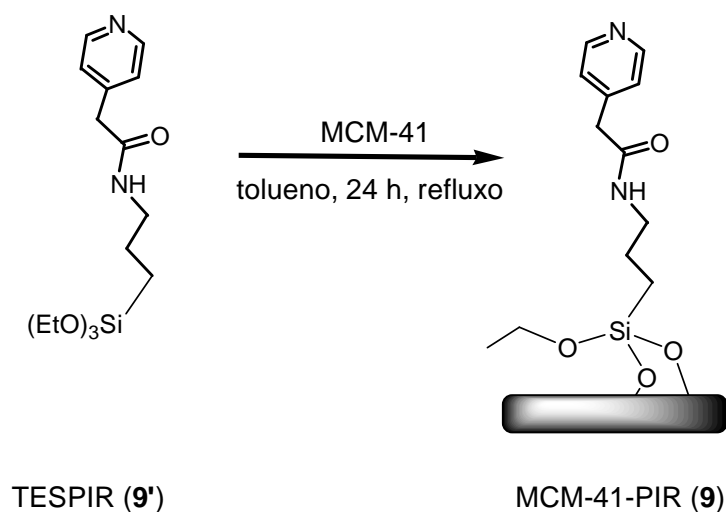
Síntese e caracterização dos materiais suportados

O MCM-41 foi funcionalizado com grupos piridilo, utilizando o ligando 3-trietoxissililpropilo 4-piridilacetamida (TESPIR) (**9'**). O TESPIR foi preparado por refluxo do etil 4-piridilacetato (EPA) com um equivalente do 3-trietoxissililpropilamina (Esquema 4.2). A formação do grupo amida (NHCO) foi confirmada por (i) desaparecimento da banda de absorção da elongação do carbonilo a 1735 cm^{-1} característica do grupo éster no EPA e o aparecimento de novas bandas a 3291 cm^{-1} (νNH) e 1650 cm^{-1} (NHCO), em espectroscopia de IV, (ii) presença de uma banda larga a $\delta = 6,59$ ppm correspondente aos prótons NH em espectroscopia de RMN para o núcleo de ^1H , e (iii) presença de uma sinal a $\delta = 168,9$ ppm atribuído ao carbono do NHCO em espectroscopia de RMN para o núcleo de ^{13}C . A pureza do ligando foi confirmada pela ausência de sinais característicos dos reagentes de partida nos espectros de RMN.



Esquema 4.2.

O tratamento do MCM-41 (calcinado e desidratado) com a solução de TESPIR em tolueno sob refluxo originou o material modificado MCM-41-PIR (**9**) com $0,93\text{ mmol g}^{-1}$ de ligando, de acordo com o valor da análise elementar de azoto, 2,61 % (Esquema 4.3). A razão atômica C/N de 4,7 sugere que a maioria dos ligandos se encontram ancorados à superfície de sílica por três ligações Si–O–Si. A eficiência do processo de ancoragem é confirmada pelos espectros de RMN para os núcleos de ^{13}C e ^{29}Si utilizando a técnica de CP MAS (Figuras 4.3 e 4.4).



Esquema 4.3.

O MCM-41 apresenta duas ressonâncias largas e sobrepostas no espectro de RMN para o núcleo de ^{29}Si usando a técnica de CP MAS a $\delta = -100,8$ e $-107,3$ ppm que correspondem, respectivamente, às espécies Q^3 e Q^4 da rede de sílica (Figura 4.3).

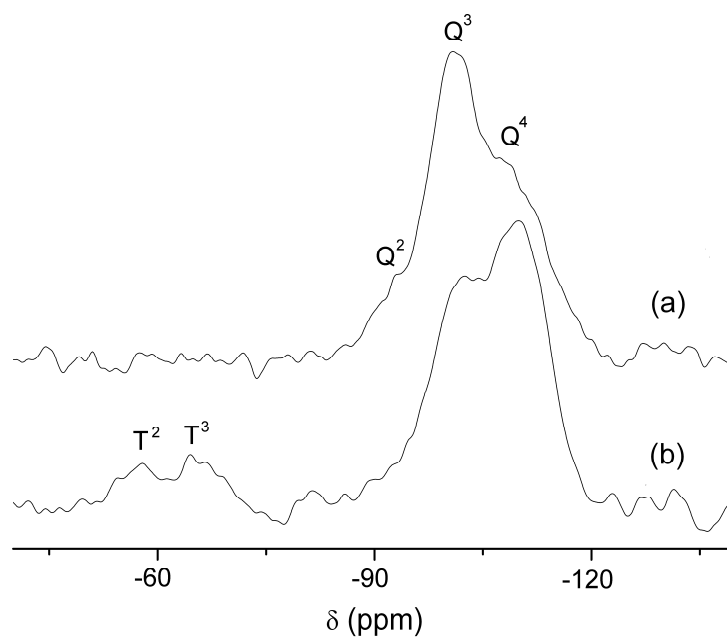


Figura 4.3. Espectros de RMN para o núcleo de ^{29}Si usando a técnica de CP MAS do (a) MCM-41 e do (b) MCM-41-PIR (9).

Observa-se também um ombro fraco a $\delta = -92$ ppm correspondente às espécies Q^2 . As espécies Q^3 estão associadas a grupos de Si-OH simples ou/e com pontes de hidrogénio entre si, e as espécies Q^2 estão associadas a silanodióis geminais. No material modificado

MCM-41-PIR (**9**), as intensidades relativas das espécies Q^2 e Q^3 diminuem com o aumento das espécies Q^4 e verifica-se o aparecimento de dois novos sinais com desvios químicos de $-57,9$ e $-64,5$ ppm atribuídos às espécies organossilícicas T^2 e T^3 , respectivamente, sendo T^3 o sistema maioritário. O aparecimento destas espécies organossilícicas confirma a ancoragem do ligando à superfície do material.

No espectro de RMN para o núcleo de ^{13}C usando a técnica de CP MAS do material **9** são observadas três linhas a $\delta = 9,1$, $22,0$ e $41,7$ ppm, correspondentes aos três núcleos de ^{13}C das cadeias de propilo ancoradas e uma linha muito fraca com desvio químico de $58,4$ ppm atribuída ao C^{11} de grupos etoxissilano que não reagiram (Figura 4.4). As três ressonâncias a $\delta = 124,7$, $147,8$ e $171,0$ ppm são atribuídas aos átomos de carbono dos anéis piridilo e do grupo carbonilo.

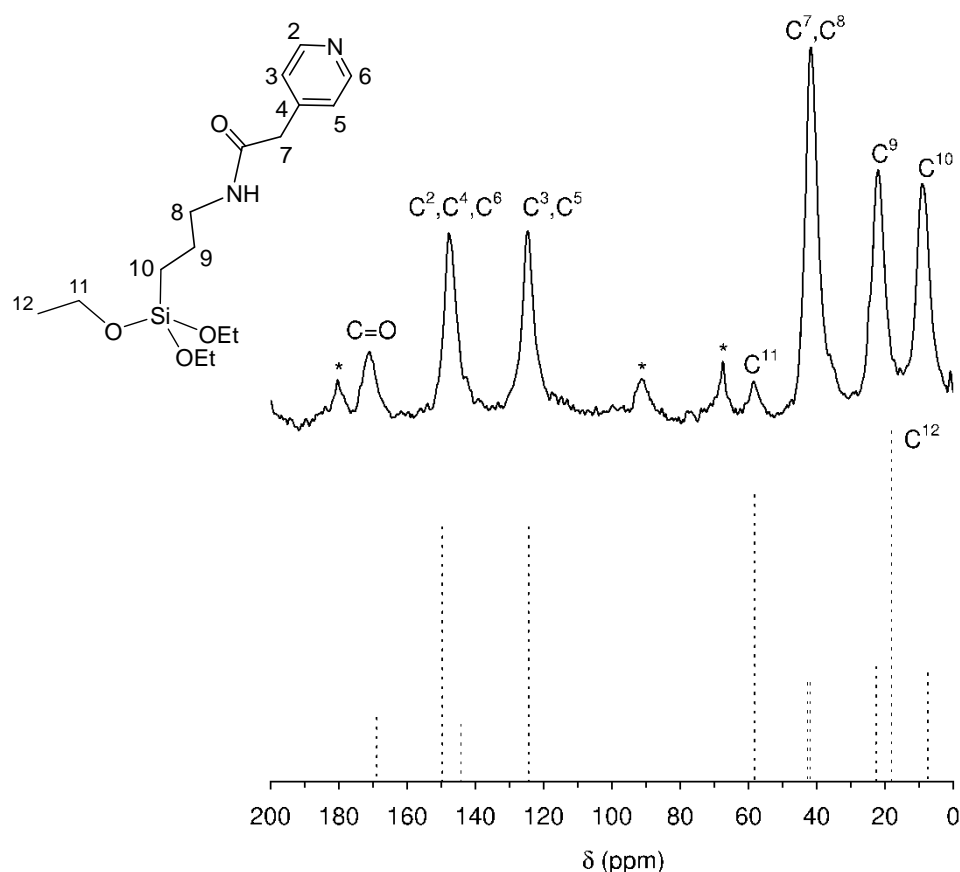


Figura 4.4. Espectro de RMN para o núcleo de ^{13}C usando a técnica de CP MAS do material mesoporoso modificado MCM-41-PIR (**9**) comparado com as ressonâncias do ligando livre TESPIR em solução (as linhas tracejadas representam as intensidades relativas). As bandas marcadas com * são bandas laterais de rotação.

O difractograma de raios-X de pós do MCM-41 (Figura 4.5) apresenta uma fase tipicamente mesoporosa, bem definida, que pode ser indexada a uma célula unitária hexagonal com constante de rede a de 38,50 Å ($= 2d_{100}/\sqrt{3}$). Os picos de Bragg indexados como (100), (110) e (200) continuam a ser observadas após o processo de derivatização, o que indica uma retenção da simetria hexagonal de longo alcance do material modificado MCM-41-PIR (**9**). Comparando com o MCM-41, as três reflexões estão desviadas para valores de 2θ ligeiramente mais baixos, apontando para uma expansão da célula unitária ($a = 40,63$ Å).

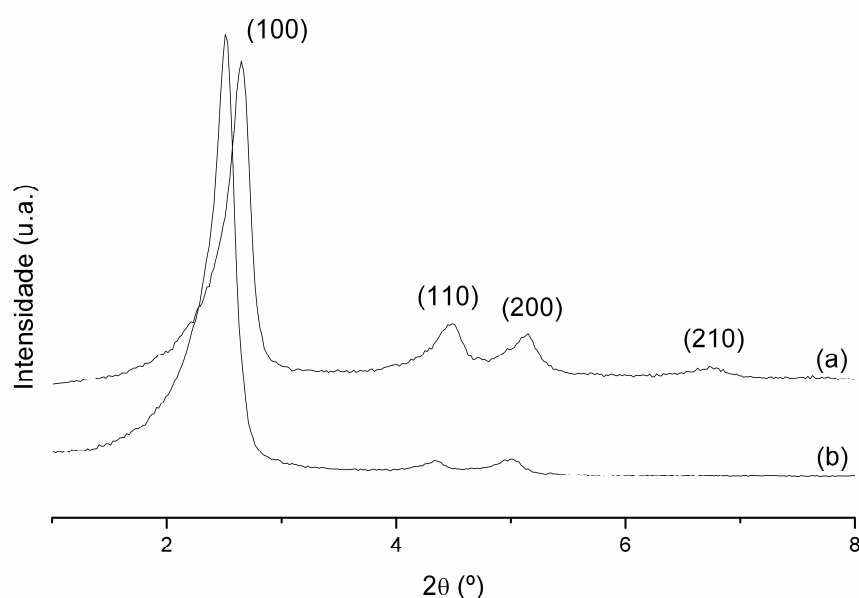


Figura 4.5. Difractogramas de raios-X de pós do (a) MCM-41 e (b) MCM-41-PIR (**9**).

A análise termogravimétrica de **9** (Figura 4.6) mostrou que o material é termicamente estável até cerca dos 200 °C. Os ligandos orgânicos ancorados decompõem-se num só passo entre 200 e 550 °C com uma perda de massa de 17,7 %, que é intermédia entre os valores calculados com base na quantidade de ligando ancorado. Para tal, foi considerada uma eliminação completa dos grupos etóxilo (16,5 %) ou uma retenção de um grupo etóxilo por grupo organossilano (20,6 %).

O tratamento do material **9** com aproximadamente um equivalente de $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em clorofórmio originou dois materiais com *ca.* 0,8 % ($0,05 \text{ mmol g}^{-1}$) de lantanídeo, denotados como $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ {Ln(III) = Eu (**10a**), Gd (**10b**)} (Esquema 4.4). Devido à baixa quantidade de lantanídeo, que corresponde a *ca.* 6 % da quantidade total de PIR, a quantidade de carbono aumentou apenas ligeiramente após a imobilização.

As moléculas de água coordenadas foram em seguida substituídas por piridina ou por MPSO originando os materiais denotados por $\text{Ln(NTA)}_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ $\{\text{Ln(III)} = \text{Eu}$ (**11a**), Gd (**11b**) $\}$ e $\text{Ln(NTA)}_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ $\{\text{Ln(III)} = \text{Eu}$ (**12a**), Gd (**12b**) $\}$, respectivamente. A baixa quantidade de lantanídeo nos materiais **11a-b** (*ca.* 0,034 mmol g^{-1}) mostra que durante as reacções ocorreu uma perda parcial dos complexos de tris(β -dicet). O excesso de piridina provocou a substituição não só da água coordenada mas também dos ligandos PIR, dando origem ao complexo $\text{Ln(NTA)}_3(\text{py})_2$, que é solúvel em clorofórmio. Este tipo de substituição foi verificado na preparação do complexo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})_2$ (**7**) por tratamento do $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com piridina em clorofórmio. O complexo **7** é solúvel em solventes clorados, éter dietílico, tolueno, THF, acetonitrilo e etanol, e insolúvel em *n*-hexano.

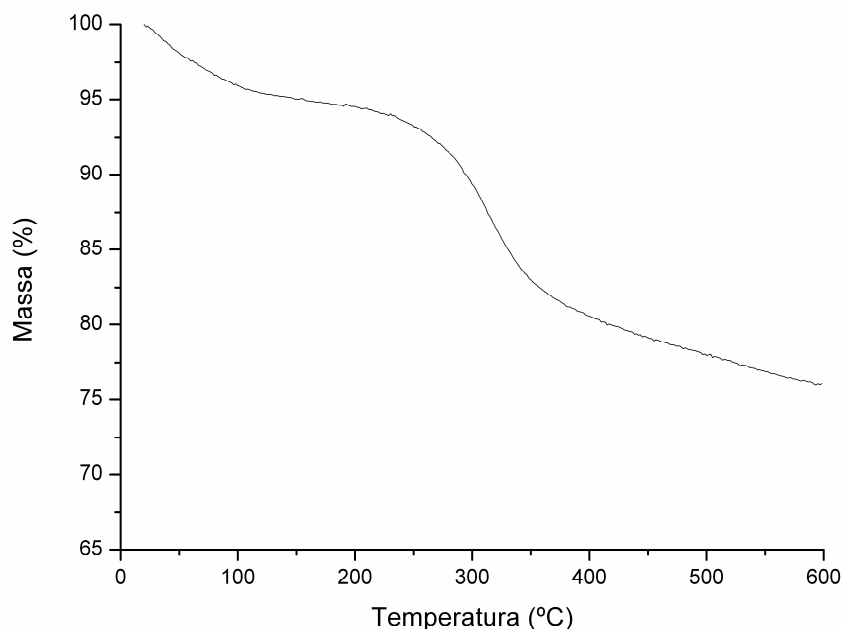
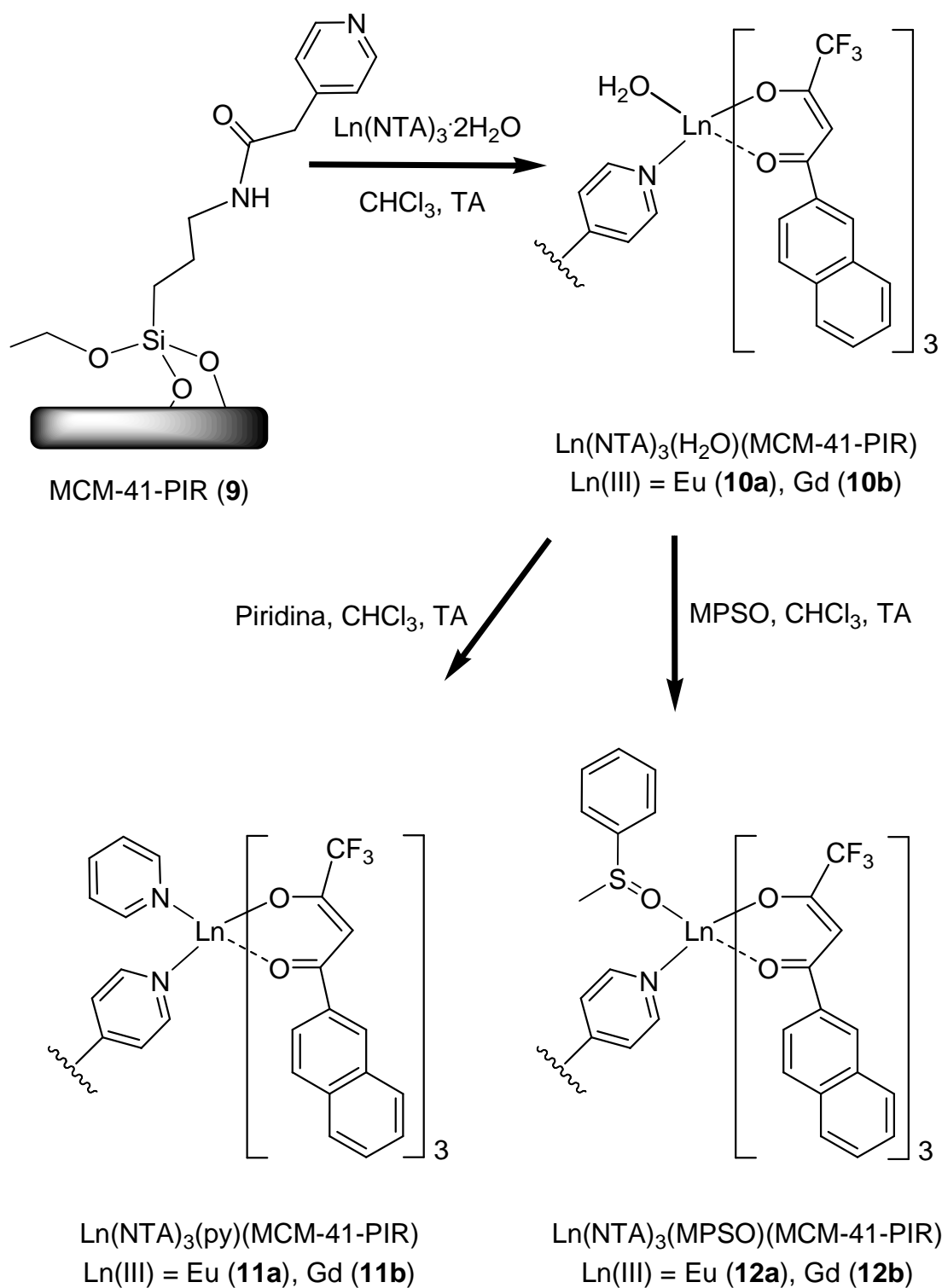


Figura 4.6. Curva de termogravimetria do MCM-41-PIR (**9**).

Para os materiais **12a** e **12b**, a quantidade final de lantanídeo, *ca.* 0,047 mmol g^{-1} , indica que houve perda de lantanídeo, mas menos significativa do que durante o tratamento dos materiais **10a-b** com piridina, onde se obteve 0,05 mmol g^{-1} . No Esquema 4.4, foi assumido que o MPSO se coordena aos iões Ln(III) preferencialmente pelo átomo de oxigénio do grupo sulfóxido, e não pelo átomo de enxofre. Este modo de coordenação parece ser o mais provável com base nos estudos estruturais com iões lantanídeo(III) coordenados a DMSO referidos na literatura¹³, e nos resultados obtidos neste trabalho com o complexo modelo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})_2$ (**8**).



Esquema 4.4.

Os difractogramas de raios-X de pós dos materiais $\text{Eu(NTA)}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10a**), $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11a**) e $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12a**) (Figura 4.7) mostram que a expansão da célula unitária verificada no material MCM-41-PIR (**9**) é menos pronunciada, uma vez que a reflexão (100) para estes três materiais está praticamente no mesmo ângulo de 2θ que para o MCM-41.

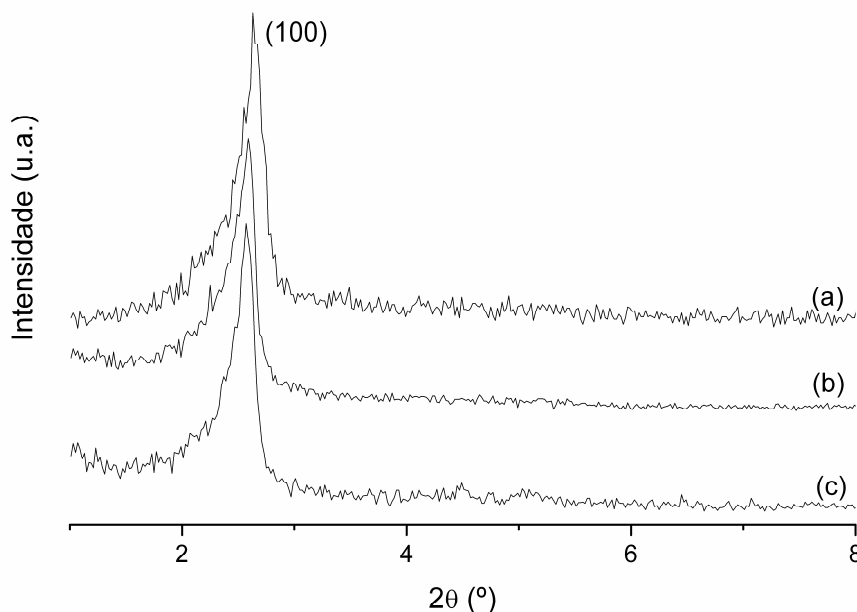


Figura 4.7. Difractogramas de raios-X de pós do (a) $\text{Eu(NTA)}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10a**), (b) $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11a**) e (c) $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12a**).

Nos materiais análogos de gadolínio(III) obtiveram-se resultados semelhantes. As intensidades de todos os picos são afectadas, verificando-se que as reflexões (110) e (200) estão ausentes ou são muito fracas. Ainda que a perda de ordem estrutural possa ser a causa desta alteração, é mais provável que a imobilização do fragmento Eu(NTA)_3 esteja a afectar as intensidades dos picos por redução do contraste da radiação entre a rede de sílica e o material imobilizado^{7,14,15}.

Os parâmetros estruturais do MCM-41 e dos materiais híbridos (**9**, **10a-12a**) foram calculados a partir das isotérmicas de adsorção medidas a 77 K e encontram-se na Tabela 4.1. O MCM-41 apresentou uma isotérmica reversível do tipo IV, característica dos materiais mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC¹⁶. Observou-se que o processo de condensação/evaporação capilar é bem definido, estando relacionado com o preenchimento dos poros que é dado pelo filme de N_2 adsorvido nas paredes dos mesmos,

e encontra-se no intervalo das pressões relativas (p/p_0) de 0,25 a 0,35. Verificou-se também que a largura da banda a meia altura (fwhm) da curva de distribuição do tamanho dos poros (PSD) é bastante estreita, com *ca.* 0,45 nm, o que reflecte um tamanho de poro uniforme. Os valores da área de superfície específica (S_{BET}), volume total do poro (V_p) e o diâmetro do poro (d_p) estão no intervalo de valores esperados para materiais mesoporosos (Tabela 4.1)¹⁷⁻¹⁹.

Para o material MCM-41-PIR (**9**) foi também observada uma isotérmica de adsorção do tipo IV, mas o passo de condensação capilar é menos definido, apresentando a baixas coordenadas de p/p_0 um ponto de inflexão, e os valores de S_{BET} , V_p e d_p calculados são menores. A fwhm da curva de PSD é semelhante à do MCM-41. Estes resultados estão de acordo com os dados de difracção de raios-X de pós e indicam que a estrutura mesoporosa regular do suporte foi preservada e que o TESPIR foi ancorado com sucesso na superfície interna. Usando o método publicado por Zhao *et al.* para o cálculo rápido de volumes moleculares, o volume de Van der Waals ocupado por cada ligando ancorado em **9** (considerando um grupo etóxilo residual por cada grupo organossilano) pode ser estimado em 250 Å³. Assim, o valor teórico de V_p de **9** é 0,48 cm³ g⁻¹ (considerando um volume inicial específico do poro total de 0,81 cm³ g⁻¹ para o MCM-41 e uma quantidade final de ligando de 0,93 mmol g⁻¹), que é superior ao volume determinado experimentalmente, 0,33 cm³ g⁻¹. Os valores de S_{BET} , V_p e d_p diminuem ainda mais com o tratamento de **9** com Eu(NTA)₃·2H₂O para dar Eu(NTA)₃(H₂O)(MCM-41-PIR) **10a**. Considerando o volume molecular de 1000 Å³ para o fragmento Eu(NTA)₃(H₂O), a V_p de 0,33 cm³ g⁻¹ para **9** e uma quantidade final de európio(III) de 0,05 mmol g⁻¹, o valor teórico de V_p para **9** é de 0,28 cm³ g⁻¹, o que é novamente superior ao valor medido de 0,2 cm³ g⁻¹. As discrepâncias entre os valores experimentais e teóricos dos volumes específicos dos poros para **9** e **10a** podem ser indicadores de que alguns ligandos orgânicos (e, conseqüentemente, os complexos de európio(III)) estão ancorados na entrada dos poros, provocando o seu entupimento parcial. O tratamento do material **10a** com piridina ou MPSO em clorofórmio levou a um aumento dos valores de S_{BET} , V_p e d_p e uma curva de PSD mais estreita, o que é consistente com uma lixiviação parcial dos complexos de tris(β-dicet). Pode então concluir-se que os efeitos de entupimento são reduzidos por dissolução das espécies Eu(NTA)₃ complexadas ou fracamente adsorvidas nas entradas dos poros.

Tabela 4.1. Parâmetros estruturais do MCM-41 e dos materiais híbridos, obtidos a partir dos resultados de adsorção de azoto.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	d_p (nm) ^c
MCM-41	1056	0,81	3,6
MCM-41-PIR	568	0,33	3,0
10a	437	0,20	2,4
11a	556	0,27	2,6
12a	527	0,27	2,6

^a Área da superfície específica de BET calculada para p/p_0 entre 0,3 e 0,15.

^b Volume específico total do poro calculado para o volume de N_2 adsorvido a $p/p_0 \approx 0,96$.

^c Largura média do poro calculada pelo método de BJH aplicado à curva da isotérmica de adsorção.

A análise termogravimétrica (Figura 4.8) mostra que os materiais **10a** e $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ **11a** têm processos de decomposição idênticos ao do material **9**. O material **10a** decompõe-se em dois passos, com 7 % de perda de massa no intervalo de temperatura de 20 a 100 °C e 18 % de perda de massa no intervalo de 150 a 535 °C. A massa residual a 535 °C é de 75 %. A decomposição do material **11a** ocorre também em 2 passos de 20 a 545 °C, com uma massa residual de 76 %. O primeiro passo ocorre no intervalo de temperatura de 20 a 150 °C com 5 % de perda de massa e um segundo passo, com 19 % de perda de massa, ocorre no intervalo de temperatura de 150 a 545 °C. O material $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ **12a** decompõe-se em dois passos principais de 25 a 520 °C, com uma massa residual de 67 %. O primeiro passo ocorre no intervalo de temperatura de 25 a 145 °C com 15 % de perda de massa e um segundo passo, com 18 % de perda de massa, no intervalo de temperatura de 145 a 520 °C. Na curva de decomposição do material **12a** é possível observar um passo de decomposição acentuada até 145 °C, o qual deve corresponder à decomposição do MPSO residual, presente nos canais da sílica mesoporosa. Tendo isso em conta, observa-se que a temperaturas elevadas dos materiais **10a**, **11a**, e **12a** têm processos de decomposição semelhantes. O primeiro passo de decomposição, que ocorre até 100 °C para **10a**, e não até *ca.* 150 °C (como nos restantes materiais) sugere que se trata da perda da água de coordenação do európio(III). Observa-se ainda que o material **11a** perde, em média, mais 1 % de massa em relação aos outros materiais, o que deverá corresponder à decomposição da piridina coordenada.

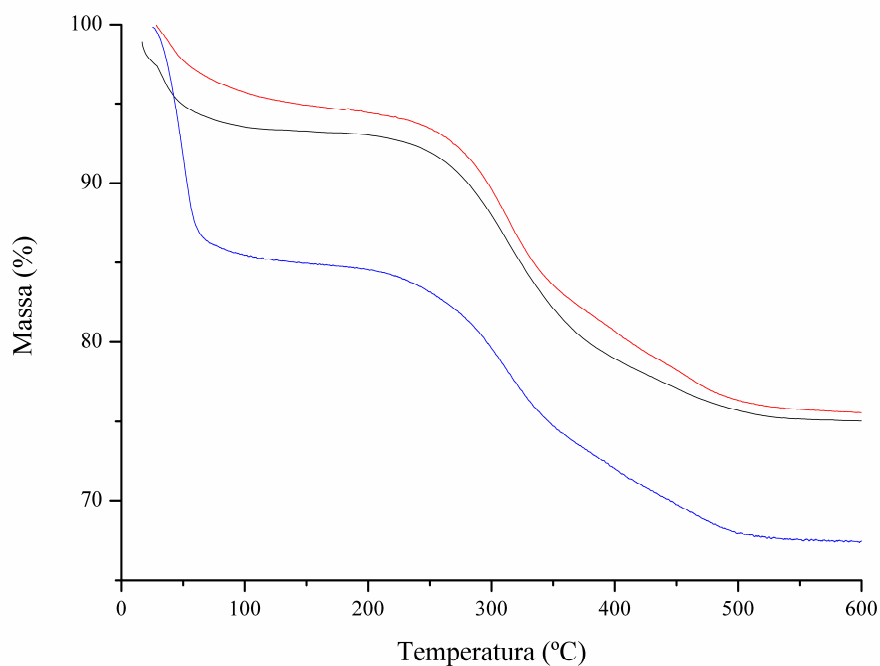


Figura 4.8. Curvas de termogravimetria do $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10a**) (—), $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11a**) (—) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12a**) (—).

Os materiais dopados com lantanídeo foram também caracterizados pelas espectroscopias de IV e de Raman. Os espectros de IV (Figura 4.9) são dominados pelas bandas do MCM-41 na região $450\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, com bandas mais fracas devidas ao ligando TESPIR, na região $1350\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$.

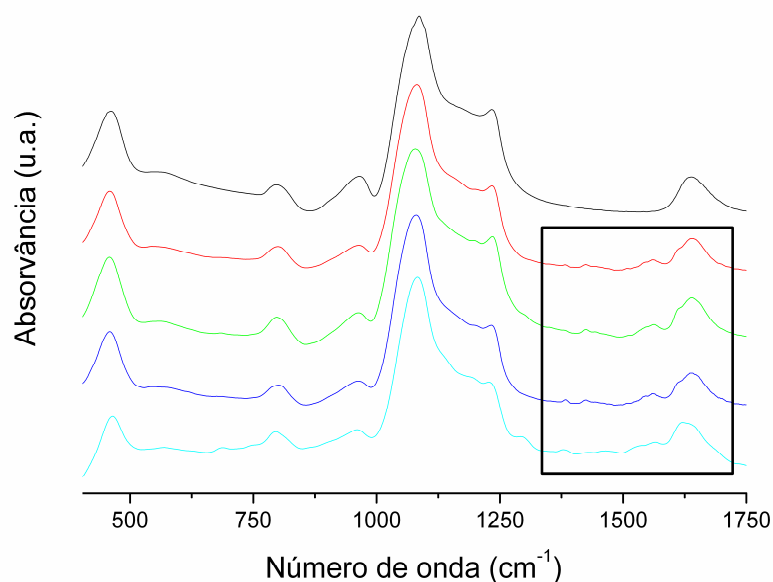


Figura 4.9. Espectros de IV no intervalo de $400\text{ a }1750\text{ cm}^{-1}$ do MCM-41 (—), MCM-41-PIR (**9**) (—), $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10a**) (—), $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11a**) (—) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12a**) (—).

O espectro de Raman no intervalo de 550 a 1650 cm^{-1} dá mais informação no que respeita aos complexos imobilizados, podendo ser descrito pela soma dos espectros do MCM-41-PIR e $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com ligeiras alterações de frequência e/ou intensidade. A Figura 4.10 compara os espectros de $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e dos materiais MCM-41-PIR (**9**), $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10a**) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12a**). As intensidades relativas de várias bandas correspondentes ao fragmento $\text{Eu}(\text{NTA})_3$ (vejam-se, por exemplo, as absorções a 1383, 1470 e 1628 cm^{-1}) decrescem ligeiramente ao passar do **10a** para o **12a**. Para os materiais $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11a**) e **12a** (e $\text{Gd}(\text{NTA})_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11b**) e $\text{Gd}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12b**)), as bandas correspondentes aos ligandos piridina ou MPSO não foram observadas, o que era de prever uma vez que nos espectros dos complexos $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{py})_2$ (**7**) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})_2$ (**8**) as bandas destes dois ligandos são consideravelmente mais fracas que as bandas correspondentes ao fragmento $\text{Eu}(\text{NTA})_3$. Adicionalmente, para os materiais **11a** e **12b**, as bandas das moléculas de piridina coordenada aparecem na região dominada pelas bandas do ligando TESPIR.

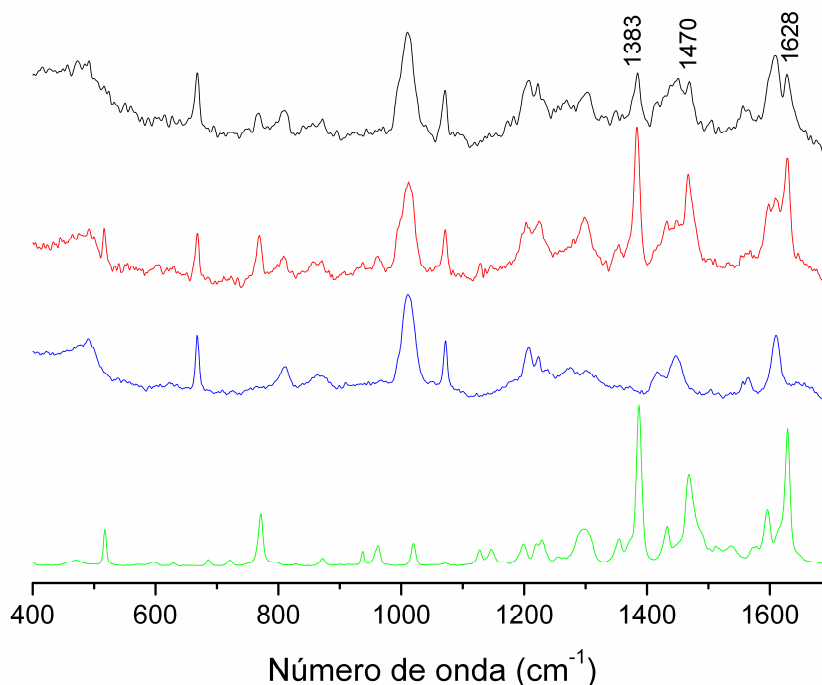


Figura 4.10. Espectros de Raman no intervalo de 400 a 1700 cm^{-1} do $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—), MCM-41-PIR (**9**) (—), $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10a**) (—) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12a**) (—).

Estudos de fotoluminescência

Os espectros de excitação dos complexos $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{py})_2$ (**7**) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})_2$ (**8**) monitorizados em torno da transição intra- $4f^6$ do európio(III) mais intensa, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresentam uma banda muito larga (Figura 4.11a).

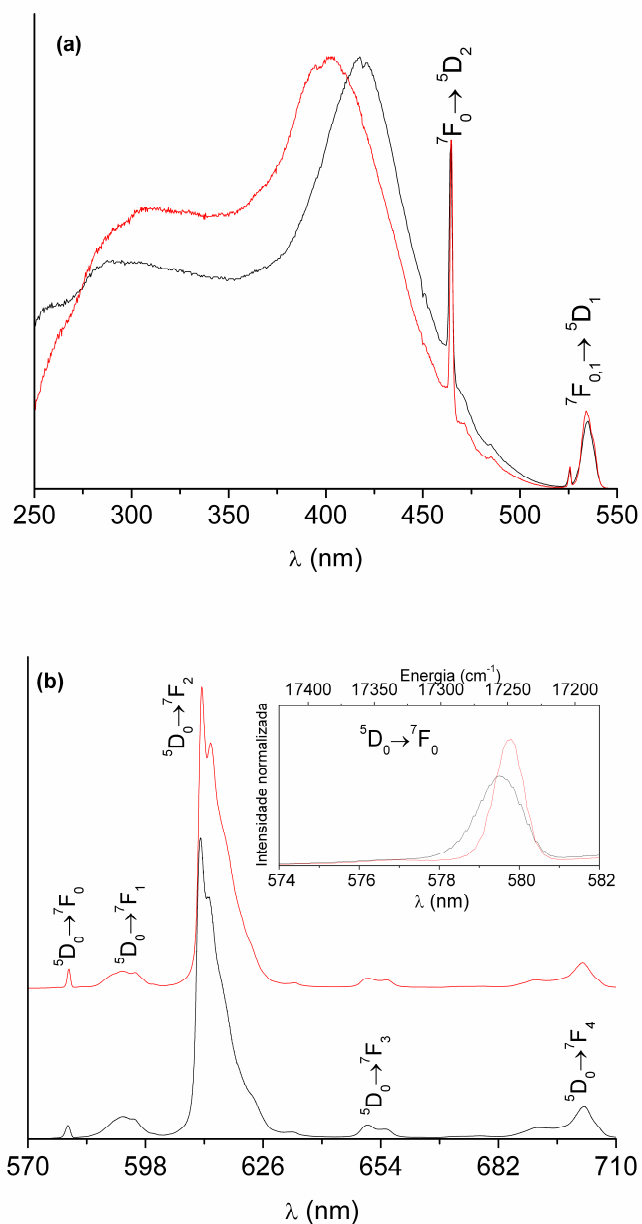


Figura 4.11. (a) Espectros de excitação à temperatura ambiente monitorizados a 612 nm e (b) espectros de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{py})_2$ (**7**) (—) e $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{MPSO})_2$ (**8**) (—) excitados a 400 e 420 nm, respectivamente. A ampliação mostra a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ em detalhe.

No entanto é possível distinguir dois máximos relativos, um a *ca.* 320 nm e outro mais intenso centrado a 400 nm para **8** e a 420 nm para **7**, atribuídos aos estados excitados dos ligandos. As linhas intra- $4f^6$ do európio(III) correspondentes às transições $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_{2,1}$ estão também presentes. A intensidade relativamente elevada desta linha em comparação com a da banda larga, indica que os iões európio(III) são excitados tanto por via estados excitados dos ligandos, como por excitação directa para os níveis intra- $4f^6$.

O espectro de absorção do MCM-41 (Figura 4.12) apresenta apenas dois máximos de absorção, a 258 e 340 nm. Estas componentes são também observadas no espectro do MCM-41-PIR (**9**) com uma redução da fwhm da banda a 258 nm e um aumento da intensidade relativa da componente a 340 nm, que pode ser devido à modificação química do suporte de sílica durante o processo de ancoragem. Para os materiais dopados com európio(III), o pico de absorção relacionado com o MCM-41 mantém-se e aparece uma componente com maior intensidade a *ca.* 330 nm, devida aos estados excitados dos ligandos. A fwhm desta componente é diferente em cada um dos materiais, o que pode ser devido, em parte, à influência dos diferentes ligandos (H_2O , piridina ou MPSO) coordenados ao európio(III).

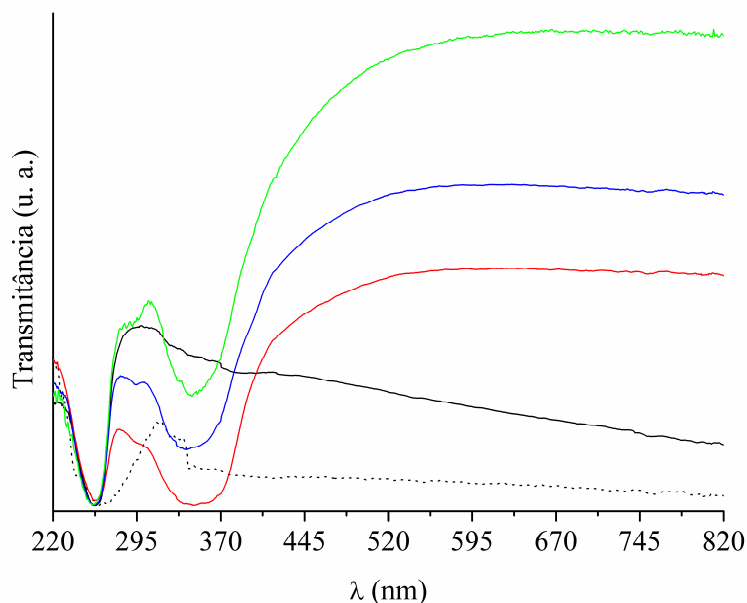


Figura 4.12. Espectros de absorção à temperatura ambiente do MCM-41 (\cdots), MCM-41-PIR (**9**) ($—$), $Eu(NTA)_3(H_2O)(MCM-41-PIR)$ (**10a**) ($—$), $Eu(NTA)_3(py)(MCM-41-PIR)$ (**11a**) ($—$) e $Eu(NTA)_3(MPSO)(MCM-41-PIR)$ (**12a**) ($—$).

A Figura 4.13a mostra os espectros de excitação dos materiais $\text{Eu(NTA)}_3(\text{H}_2\text{O})$ (MCM-41-PIR) (**10a**), $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11a**) e $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12a**), monitorizados em torno da transição intra- $4f^6$ mais intensa do európio(III), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Todos os espectros apresentam uma banda muito larga com máximo a 330 nm (como observado no espectro de absorção) e as fwhm são de 11700 cm^{-1} para **10a**, 8400 cm^{-1} para **11a** e 7700 cm^{-1} para **12a**. A ausência das linhas intra- $4f^6$ do európio(III) indica que em todos os materiais o processo de excitação dos iões európio(III) ocorre via estados excitados dos ligandos (sensitização) e não por excitação directa para os níveis intra- $4f^6$.

Com o objectivo de obter mais informação sobre o número de ambientes locais do ião európio(III) nos materiais suportados, a emissão foi medida a 14 K. A diminuição da temperatura permite diminuir a probabilidade de transição não radiativa, aumentando assim a razão sinal/ruído da medida e, ainda, verificar a existência de emissão associada a iões európio(III) termicamente desactivados. A 14 K, o espectro obtido é muito semelhante ao obtido à temperatura ambiente, havendo contudo uma redução de 10 % da fwhm.

Comparando os espectros de excitação dos complexos $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})_2$ (**7**) e $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})_2$ (**8**) (Figura 4.11a) com os dos materiais suportados **10a-12a** (Figura 4.13a), observa-se que a sensitização dos iões de európio(III) aumenta quando os complexos se encontram imobilizados no material, relativamente à excitação directa dos níveis intra- $4f$. As alterações observadas nos estados excitados dos ligandos, nomeadamente a sua energia e a fwhm, podem ser explicadas por uma interacção efectiva entre os complexos e o hóspede híbrido.

Quanto aos espectros de emissão à temperatura ambiente dos complexos **7** e **8** (Figura 4.11b) e dos materiais **10a-12a** (Figura 4.13b), obtidos por excitação via estados excitados dos ligandos, verifica-se que têm características de emissão comparáveis, especialmente quanto ao número de componentes de Stark e às suas intensidades relativas. A energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é também comparável, sendo indicador da imobilização de complexos do tipo $\text{Eu(NTA)}_3(\text{L})(\text{L}')$.

Relativamente à análise dos espectros de emissão de todos os materiais (Figura 4.13b), à temperatura ambiente, verifica-se que todos eles mostram as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ típicas do ião európio(III) e uma banda muito larga de baixa intensidade com máximo a 450 nm. O comprimento de onda de excitação foi alterado ao longo do espectro de excitação do

európio(III) (Figura 4.13a) e verificou-se um decréscimo na intensidade relativa da banda muito larga, embora a energia, o número de componentes e a fwhm das linhas intra- $4f^6$ se tenham mantido inalterados, indicando que todos os íons európio(III) ocupam o mesmo ambiente local em cada uma das amostras. Supõe-se que a banda muito larga, mais evidente no espectro do material **12a**, se pode dever aos estados excitados dos ligandos ou do hóspede MCM-41, que é um emissor na zona do visível com um tempo de vida no intervalo dos 10 aos 100 ns²⁰.

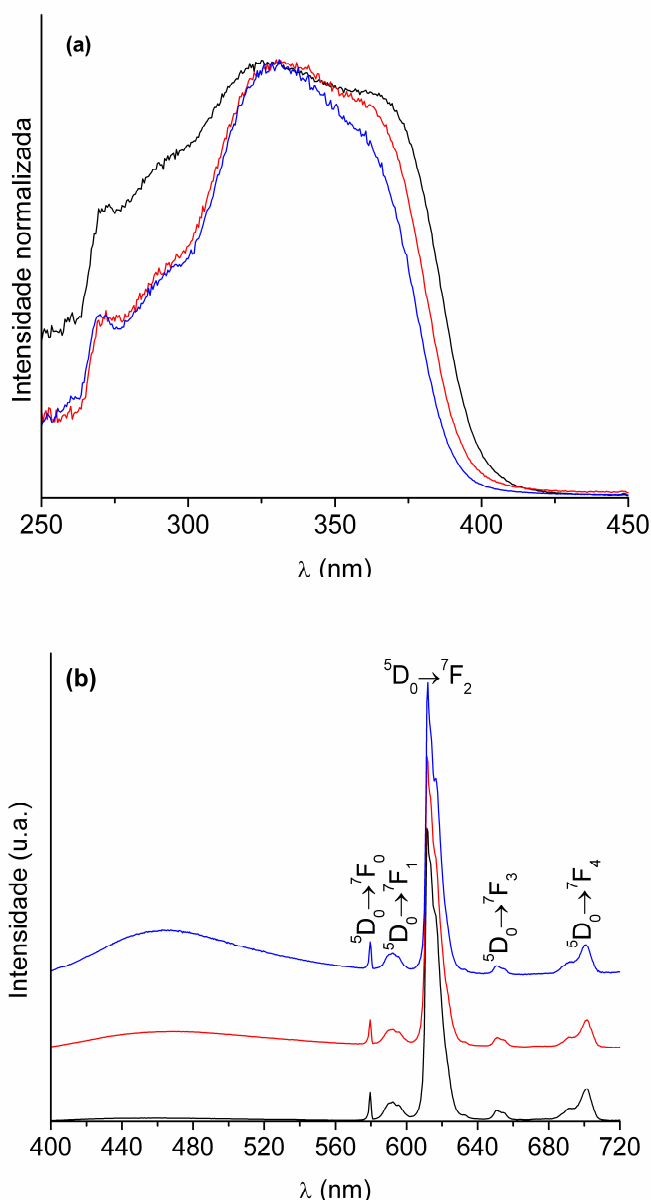


Figura 4.13. (a) Espectros de excitação à temperatura ambiente monitorizados a 612 nm e (b) espectros de emissão excitados a 380 nm do Eu(NTA)₃(H₂O)(MCM-41-PIR) (**10a**) (—), Eu(NTA)₃(py)(MCM-41-PIR) (**11a**) (—) e Eu(NTA)₃(MPSO)(MCM-41-PIR) (**12a**).

Com o objectivo de compreender melhor a origem desta banda, mediram-se as emissões dos materiais análogos de gadolínio(III), $\text{Gd(NTA)}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10b**), $\text{Gd(NTA)}_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11b**) e $\text{Gd(NTA)}_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12b**). A Figura 4.14 mostra o espectro de emissão do material **10b** ($\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$) a 14 K. Os espectros evidenciam uma banda muito larga com três componentes principais a 515, 550 e 590 nm (19418 , 18182 e 16950 cm^{-1} , respectivamente) e uma componente de menor intensidade a 450 nm. À temperatura ambiente o espectro de emissão é dominado pela última componente (veja-se a ampliação na Figura 4.14). Ao analisar a banda larga, verifica-se que: (i) os três picos principais têm uma separação energética igual entre eles de *ca.* 1235 cm^{-1} , que corresponde aproximadamente a uma progressão vibracional característica de emissões π, π^* de moléculas aromáticas²¹, e (ii) a escala de tempo destas emissões é da ordem dos milissegundos, enquanto a escala de tempo da componente menos intensa (a 450 nm) é mais rápida, estando para além dos limites de detecção do equipamento utilizado (10^{-5} s), como o espectro de emissão resolvido no tempo na Figura 4.14 demonstra para o material **10b**. Tal permite concluir que se trata de uma estrutura fina resolvida.

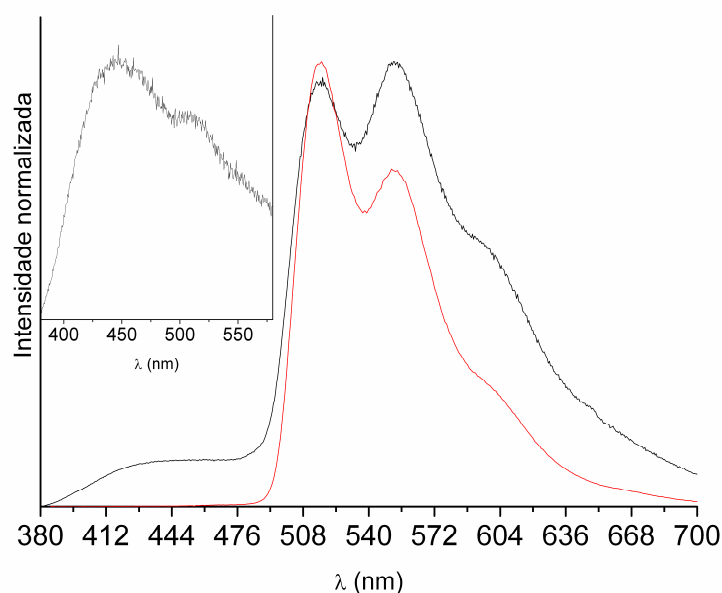


Figura 4.14. Espectros de emissão a baixa temperatura (14 K) do $\text{Gd(NTA)}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10b**) excitado a 300 nm em estado estacionário (—) e resolvido no tempo (—, tempo de espera = 0,05 ms, janela de integração = 20,00 ms). A ampliação mostra a emissão à temperatura ambiente com excitação a 300 nm.

O espectro de emissão foi medido com maior resolução a 14 K (Figura 4.15) e verificou-se que a intensidade relativa da banda dos ligandos apresenta uma redução em *ca.* 10 %. Tal como se observou nas medidas à temperatura ambiente, a energia, a fwhm e a intensidade relativa das linhas de emissão do európio(III) são independentes do comprimento de onda de excitação, confirmando que todos os iões európio(III) ocupam o mesmo ambiente local em cada uma das amostras. A Figura 4.15 mostra em detalhe as linhas de emissão do európio(III) nos materiais Eu(NTA)₃(H₂O)(MCM-41-PIR) (**10a**), Eu(NTA)₃(py)(MCM-41-PIR) (**11a**) e Eu(NTA)₃(MPSO)(MCM-41-PIR) (**12a**), excitados a 330 nm. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ apresentam, respectivamente, 3 e 5 componentes de Stark, indicando que o ambiente local do európio(III) em todos os materiais tem uma baixa simetria sem centro de inversão, de acordo com a maior intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A comparação dos três espectros mostra diferenças de energia e intensidade relativa das linhas de emissão, apontando para uma modificação da primeira esfera de coordenação do európio(III). Para provar a natureza destas alterações estruturais é importante quantificar a energia (E_{00}) da transição não degenerada $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, uma vez que esta transição está normalmente relacionada com o grau de covalência da primeira esfera de coordenação do európio(III)²²⁻²⁴. A energia do pico da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é de 17244,4 cm⁻¹ para **10a**, 17247,8 cm⁻¹ para **12a** e 17250,3 cm⁻¹ para **11a**. O desvio para o azul das linhas E_{00} nos materiais **11a** e **12a** comparativamente com o material **10a** sugere que nos materiais **11a** e **12a**, os iões európio(III) estão num ambiente local menos covalente^{23,24}. Este pressuposto é baseado no facto da energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ estar relacionada com o chamado efeito nefelauxético (que significa expansão da nuvem, em grego), no qual a observação do desvio para o vermelho para a diferença de energias $d-d$ e $f-f$, relativamente ao ião livre, está relacionado com uma diminuição dos valores dos integrais de Slater e do parâmetro de acoplamento spin-órbita²³⁻²⁶. Os ambientes menos covalentes nos materiais **11a** e **12a** podem ser induzidos pela alteração da primeira esfera de coordenação do európio(III) e/ou devido ao aumento da distância média da ligação európio(III)-ligando. A substituição das moléculas de águas por ligandos orgânicos pode provocar um aumento da distância média da ligação Eu-O, o que a torna menos covalente.

Os espectros de emissão dos materiais **11a** e **12a**, a baixa temperatura (Figura 4.15), excitados via estados dos ligandos (330 nm), têm características de emissão comparáveis às dos complexos Eu(NTA)₃(py)₂ (**7**) e Eu(NTA)₃(MPSO)₂ (**8**) (Figura 4.11b), tal como se

tinha verificado à temperatura ambiente. No entanto, fwhm da linha $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é maior para os materiais $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11a**) e $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12a**), sugerindo que existe uma elevada distribuição de ambientes de európio(III) semelhantes.

O tempo de vida do estado tripleto foi estimado por monitorização das curvas de decaimento de emissão a 515 nm sob excitação a 370 nm. Ajustando a curva a uma função exponencial simples, foi obtido um valor de tempo de vida de $5,92 \pm 0,05$ ms, reforçando a natureza de estado tripleto da emissão. A componente de menor intensidade a 450 nm nos materiais dopados com gadolínio(III) e európio(III), pode ser atribuída a uma emissão intrínseca do MCM-41.

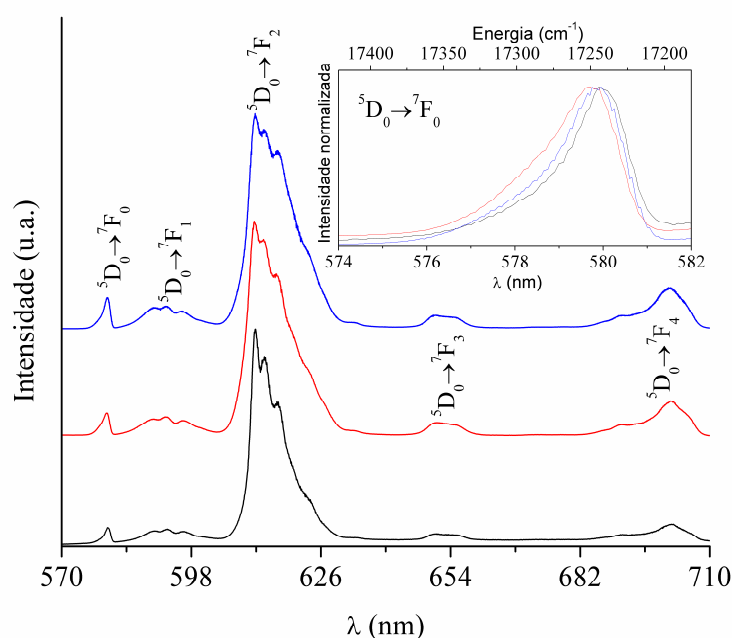


Figura 4.15. Espectros de emissão a baixa temperatura (14 K) dos materiais $\text{Eu(NTA)}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10a**) (—), $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})(\text{MCM-41-PIR})$ (**11a**) (—) e $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})(\text{MCM-41-PIR})$ (**12a**) (—), excitados a 330 nm. A ampliação mostra as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

Os tempos de vida do nível 5D_0 dos materiais $\text{Eu(NTA)}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{MCM-41-PIR})$ (**10a**), **11a** e **12a** foram medidos sob excitação a 330 nm no intervalo de temperatura de 14 a 300 K. Para os complexos $\text{Eu(NTA)}_3(\text{py})_2$ (**7**) e $\text{Eu(NTA)}_3(\text{MPSO})_2$ (**8**) as curvas de decaimento de emissão foram monitorizadas a 300 K sob excitação directa do nível 5D_1 (534 nm). Todas as curvas de decaimento foram bem ajustadas por uma função

exponencial simples, tendo-se obtido os tempos de vida listados na Tabela 4.2. Os materiais **11a** e **12a** apresentam valores mais altos que o material **10a**, o que é consistente com a substituição da molécula de água coordenada com ao európio(III) no material **10a** por piridina (**11a**) ou MPSO (**12a**). Contudo, os valores para os materiais **11a** e **12a** são inferiores aos estimados para os complexos **7** e **8**, devido aos valores da probabilidade de transição não radiativa (que será estudada em seguida) serem mais elevados.

Usando os métodos descritos em detalhe na literatura⁷, onde se assume que apenas os processos não radiativos e radiativos estão envolvidos na despopulação do estado excitado, foram estimadas para os materiais suportados **10a-12a**, e para os complexos **7** e **8** as probabilidades de transição radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}), assim como a eficiência quântica do nível 5D_0 (Tabela 4.2). A eficiência quântica do nível 5D_0 calculada para o material **11a** (29,9 %) é superior à calculada para o material **10a** (24,8 %) devido a um aumento de k_r e a uma diminuição de k_{nr} . A diminuição de k_{nr} está de acordo com a remoção das moléculas de água da primeira esfera de coordenação do európio(III). Também o material **12a** apresenta um valor de k_{nr} mais baixo e uma eficiência quântica do nível 5D_0 ligeiramente mais baixa relativamente ao material **11a**, devido à diminuição de k_r . A eficiência quântica estimada para o material **11a** é inferior à estimada para o complexo **7**, o qual pode ser considerado como um modelo da espécie suportada. Esta diferença de valores pode ser atribuída a uma diminuição de k_r combinada com um aumento do k_{nr} do material **11a**. O complexo **8**, com dois ligandos MPSO na primeira esfera de coordenação, apresenta uma eficiência quântica elevada (51,9 %), que está relacionada com os valores de k_r mais elevados e de k_{nr} mais baixos.

As características fotoluminescentes dos materiais com európio(III) foram analisadas em maior detalhe por estimativa do rendimento quântico absoluto de emissão. Os valores mais elevados em todos os três materiais foram obtidos usando um comprimento de onda de excitação de 330 nm. O material **10a** apresentou o valor mais elevado (12 %), o que indica que a substituição de moléculas de água por ligandos orgânicos induz a presença de canais não radiativos extra.

Tabela 4.2. Tempo de vida experimental (τ), probabilidade de transição radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}), eficiência quântica (q) do nível 5D_0 e rendimento quântico absoluto de emissão (ϕ), medidos à temperatura ambiente. Estes parâmetros foram calculados usando espectros de emissão medidos à temperatura ambiente, excitados via estados excitados dos ligandos, a 330 nm para Eu(NTA)₃(H₂O)(MCM-41-PIR) (**10a**), Eu(NTA)₃(py)(MCM-41-PIR) (**11a**) e Eu(NTA)₃(MPSO)(MCM-41-PIR) (**12a**), e a 534 nm para os complexos Eu(NTA)₃(py)₂ (**7**) e Eu(NTA)₃(MPSO)₂ (**8**). Os valores de τ em parênteses foram medidos a 14 K.

	Eu(NTA) ₃ (L') ₂		Eu(NTA) ₃ (L')(MCM-41-PIR)		
	7	8	10a	11a	12a
τ (ms)	0,350 ± 0,001	0,468 ± 0,001	0,276 ± 0,002 (0,499 ± 0,004)	0,313 ± 0,001 (0,650 ± 0,001)	0,336 ± 0,001 (0,690 ± 0,001)
k_r (ms ⁻¹)	0,976	1,108	0,898	0,956	0,777
k_{nr} (ms ⁻¹)	1,901	1,028	2,725	2,239	1,952
q (%)	33,5	51,9	24,8	29,9	28,5
ϕ (%)	-	-	12,0	7,0	7,0

CONCLUSÕES

Mostrou-se neste Capítulo que o ligando silano de ancoragem TESPIR pode ser facilmente preparado e utilizado para funcionalizar o MCM-41 com grupos piridilo. Uma das grandes inovações do trabalho apresentado neste Capítulo foi a síntese de complexos assimétricos de európio(III) imobilizados no MCM-41, muito difíceis de preparar em fase homogênea, tendo-se assim preparado um material luminescente por imobilização do complexo Eu(NTA)₃·2H₂O no híbrido orgânico-inorgânico. A possibilidade de modificar as propriedades de luminescência deste material substituindo as águas de coordenação por outros grupos foi demonstrada para os ligandos piridina (py) e metilfenilsulfóxido (MPSO). Comparando os resultados de fotoluminescência obtidos com estes materiais com os resultados dos complexos não imobilizados, Eu(NTA)₃(py)₂ e Eu(NTA)₃(MPSO)₂, é evidente que a interação entre o hóspede e o hospedeiro tem um grande efeito nos estados excitados dos ligandos orgânicos, aumentando o processo de sensitização dos iões európio(III). Ainda que a substituição das moléculas de água coordenada por piridina ou MPSO leve a um aumento do tempo de vida 5D_0 (de 0,28 para 0,31-0,34 ms) e da eficiência quântica medida à temperatura ambiente (de 25 para 28-30 %), esta também

produz uma diminuição do rendimento quântico absoluto de emissão de 12 para 7 %, o que indica a presença de canais não radiativos adicionais. Devido à natureza do fragmento Ln(NTA)_3 , a quantidade de lantanídeo nos materiais suportados está limitada a menos de 1 %, tendo apenas *ca.* 6 % dos ligandos monodentados coordenados aos centros Ln(III) .

Bibliografia

1. L. D. Carlos, C. de Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves, J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Molecular Physics*, **101** (2003) 1037.
2. J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Journal of Luminescence*, **113** (2005) 50.
3. A. Bellusci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini, M. LaDeda, D. Pucci, *Inorganic Chemistry*, **44** (2005) 1818.
4. D. F. Moser, L. C. Thompson, V. G. Young, *Journal of Alloys and Compounds*, **303** (2000) 121.
5. V. Tsaryuk, J. Legendziewicz, L. Puntus, V. Zolin, J. Sokolnicki, *Journal of Alloys and Compounds*, **300** (2000) 464.
6. J. A. Fernandes, R. A. S. Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, I. S. Gonçalves, P. J. A. Ribeiro-Claro, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2004) 3913.
7. S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Chemistry of Materials*, **17** (2005) 5077.
8. C. Benelli, A. Caneschi, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorganic Chemistry*, **29** (1990) 4153.
9. C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (2002) 1409.
10. M. Shi, F. Y. Li, T. Yi, D. Q. Zhang, H. M. Hu, C. H. Huang, *Inorganic Chemistry*, **44** (2005) 8929.
11. P. P. Lima, R. A. Sá Ferreira, R. O. Freire, F. A. Almeida Paz, L. S. Fu, S. Alves, L. D. Carlos, O. L. Malta, *Chemphyschem*, **7** (2006) 735.
12. C. R. De Silva, J. R. Maeyer, R. Y. Wang, G. S. Nichol, Z. Zheng, *Inorganica Chimica Acta*, **360** (2007) 3543.

13. A. Abbasi, E. D. Risberg, L. Eriksson, J. Mink, I. Persson, M. Sandstrom, Y. V. Sidorov, M. Y. Skripkin, A. S. Ullstrom, *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 7731.
14. B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Materials*, 6 (1996) 375.
15. W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999) 19.
16. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, in *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2^a edição, Academic Press, Londres (1982).
17. M. D. Alba, A. I. Becerro, J. Klinowski, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 92 (1996) 849.
18. A. A. Romero, M. D. Alba, W. Z. Zhou, J. Klinowski, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 5294.
19. Y. H. Zhao, M. H. Abraham, A. M. Zissimos, *Journal of Organic Chemistry*, 68 (2003) 7368.
20. L. S. Fu, R. A. Sá Ferreira, A. Valente, J. Rocha, L. D. Carlos, *Microporous and Mesoporous Materials*, 94 (2006) 185.
21. K. Ray, A. Shanzer, D. H. Waldeck, R. Naaman, *Physical Review B*, 60 (1999) 13347.
22. S. T. Frey, W. D. Horrocks, *Inorganica Chimica Acta*, 229 (1995) 383.
23. O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chemical Physics*, 282 (2002) 21.
24. L. D. Carlos, O. L. Malta, R. Q. Albuquerque, *Chemical Physics Letters*, 415 (2005) 238.
25. L. D. Carlos, A. L. L. Videira, *Journal of Chemical Physics*, 101 (1994) 8827.
26. C. K. Jørgensen, in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 4 (1962) 73.

Capítulo V

**ESTUDO DE COMPLEXOS DE
TETRAQUIS(β -DICETONATO) DE EURÓPIO(III) COM
CONTRA-ÍÕES DE TETRABUTILAMÓNIO, PIRIDÍNIO,
IMIDAZOLILO E IMIDAZOLILO ANCORADOS NO MCM-41**

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	120
RESULTADOS E DISCUSSÃO	121
Síntese e caracterização dos complexos [NBu ₄][Eu(NTA) ₄] (13), [C ₄ mim][Eu(NTA) ₄] (14) e [C ₄ mpy][Ln(NTA) ₄] {Ln(III) = Eu(15a), Gd(15b)}	121
Estruturas cristalinas dos complexos [NBu ₄][Eu(NTA) ₄] (13), [C ₄ mim][Eu(NTA) ₄] (14) e [C ₄ mpy][Gd(NTA) ₄] (15b)	125
Síntese e caracterização dos materiais suportados	133
Estudos de fotoluminescência dos complexos modelo e materiais suportados	141
CONCLUSÕES	151
BIBLIOGRAFIA	152

INTRODUÇÃO

Os complexos de tetraquis(β -dicetonato) de lantanídeos (Ln), tal como os tris(β -dicetonatos), têm particular interesse uma vez que exibem, à temperatura ambiente e sob excitação ultravioleta, uma emissão eficiente¹⁻⁵. No caso dos complexos de tetraquis(β -dicetonato), C[Ln(β -dicet)₄], as suas propriedades fotofísicas podem ser sintonizadas não só pela escolha apropriada dos ligandos do β -dicetonato (como nos complexos tris), mas também pela escolha do contra-íão (C), o qual provoca alterações da estrutura do complexo e em particular da geometria de coordenação local do íão⁶.

Recentemente, foram usados líquidos iónicos (LI) em complexos de tetraquis(β -dicetonato) de lantanídeos para aplicações espectroscópicas⁷⁻¹¹. Os LI são constituídos por um catião normalmente orgânico e volumoso, enquanto o anião, geralmente pequeno, pode ser inorgânico ou orgânico, como os hidretos (H⁻), BF₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻ e (CF₃SO₂)₂N⁻. Os LI de imidazolilo com o catião 1-alkil-3-metilimidazolilo, abreviados por [C_nmim]⁺, são os mais conhecidos.

No estudo de *Driesen et al.*⁷, foi observada uma intensa luminescência no infravermelho próximo através da excitação no ligando em complexos [Nd(NTA)₄]⁻ (NTA =

1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetato) dissolvido no LI $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Br}$. Neste contexto, revelaram-se de grande importância os estudos que permitiram concluir que a fotoestabilidade do complexo $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, ($\text{TTA} = 2\text{-tenoiltrifluoroacetato}$) aumenta após a dissolução do complexo num LI fracamente coordenante⁸. Ao adicionar o catião $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ ao complexo iónico, a sua estabilidade no LI correspondente, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, aumentou. Esta fotoestabilidade vai permitir ultrapassar a instabilidade que os complexos de β -dicetonatos apresentam quando expostos a radiação UV por longos períodos de tempo, a qual dificulta a sua utilização em dispositivos luminescentes¹².

No trabalho descrito neste Capítulo consiste na síntese de complexos iónicos, $[\text{Ln}(\text{NTA})_4]^+$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu}, \text{Gd}\}$ com iões amónio $[\text{NBu}_4]^+$, 1-butil-3-metilimidazolilo $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ e 1-butil-3-metilpiridínio $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$. Estes complexos foram analisados por análise elementar e termogravimétrica, calorimetria diferencial de varrimento, ressonância magnética nuclear para o núcleo de ^1H em solução e espectroscopias vibracionais (IV e Raman) e de fotoluminescência. As estruturas de raios-X de cristal único dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Gd}(\text{NTA})_4]$ serão descritas. Numa tentativa de imobilizar na sílica mesoporosa, o complexo análogo ao $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ estudado na primeira parte deste trabalho, o MCM-41 foi derivatizado com grupos 1-propil-3-metilimidazolilo usados para suportar o anião $[\text{Eu}(\text{NTA})_4]^-$. O material suportado foi caracterizado adicionalmente por difracção de raios-X de pós e ressonância magnética nuclear de estado sólido.

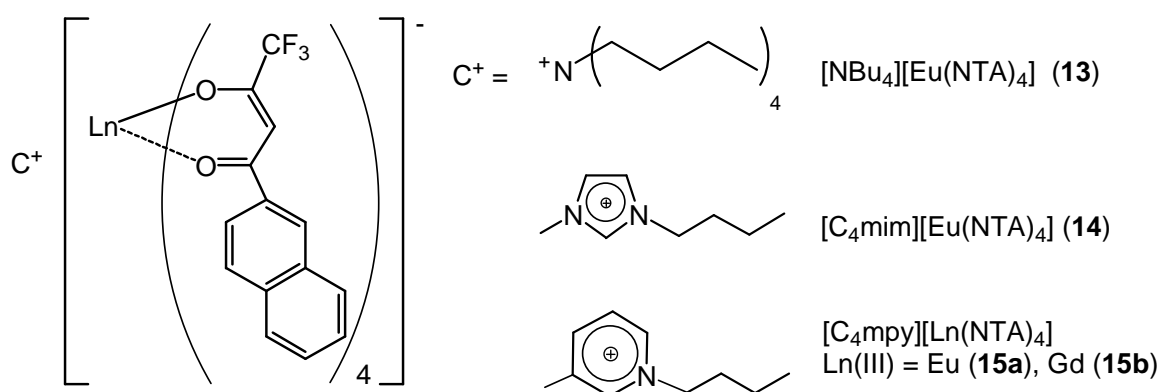
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese e caracterização dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (13), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (14) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Ln}(\text{NTA})_4]$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu}$ (15a), Gd (15b)}

Os complexos de tetraquis(β -dicetonato) foram preparados usando o precursor $\text{Na}[\text{Ln}(\text{NTA})_4]$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu}, \text{Gd}\}$. Na síntese do $\text{Na}[\text{Ln}(\text{NTA})_4]$ estudaram-se dois métodos: (i) reacção de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 5 equivalentes de NTA desprotonado com NaOH e (ii) reacção do tris(β -dicetonato), $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com 1,5 equivalentes de NTA desprotonado com NaOH , tendo-se verificado que o método (i) apresentou melhores resultados. No entanto, devido ao contra-íon Na^+ o complexo é muito higroscópico, não

sendo possível fazer uma caracterização completa (apenas a análises de IV, Raman e RMN foram realizadas).

Considerando que a síntese do complexo $\text{Na}[\text{Ln}(\text{NTA})_4]$ é uma reacção completa, preparou-se uma família de complexos de tetraquis(β -dicetonato) pela adição de um ligeiro excesso de $[\text{NBu}_4]\text{Br}$, $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ ou $[\text{C}_4\text{mpy}]\text{PF}_6$ em etanol/água a uma solução de etanol/água de $\text{Na}[\text{Ln}(\text{NTA})_4]$, formando-se um precipitado que corresponde, respectivamente, aos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Ln}(\text{NTA})_4]$ {Ln(III) = Eu (**15a**), Gd (**15b**)} (Esquema 5.1).



Esquema 5.1.

Os complexos sintetizados são solúveis em solventes clorados e polares, e insolúveis em *n*-hexano. Sendo a única excepção verificada com o éter dietílico, no qual a solubilidade destes complexos tende a diminuir neste sentido **13** > **14** > **15a/15b**, sendo o complexo **13** solúvel e os complexos **15a** e **15b** insolúveis.

O comportamento térmico dos complexos de európio(III) foi estudado por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). As curvas de DSC obtidas para os complexos (Figura 5.1) indicam temperaturas de fusão de 197, 150 e 200 °C, respectivamente, para os complexos **13**, **14**, e **15a**.

A TGA (Figura 5.2) apresenta curvas de decomposição semelhantes para os três complexos. O complexo **13** decompõe-se em dois passos principais de 219 a 550 °C, deixando uma massa residual de 15 %. No primeiro passo ocorre uma perda de massa de 67 % até 345 °C. O segundo dá-se entre 465 a 550 °C, com 18 % de perda de massa. O complexo **14** decompõe-se com perdas de massa de 48 % entre os 205 e os 350 °C, seguida de uma perda de massa de 38 % entre 480-680 °C, deixando uma massa residual de 14 %.

O complexo **15a** decompõe-se num primeiro passo entre 100 e 340 °C (57 % de perda de massa) seguido de um segundo passo com decomposição de 23 % entre 460-560 °C, deixando uma massa residual de 20 %.

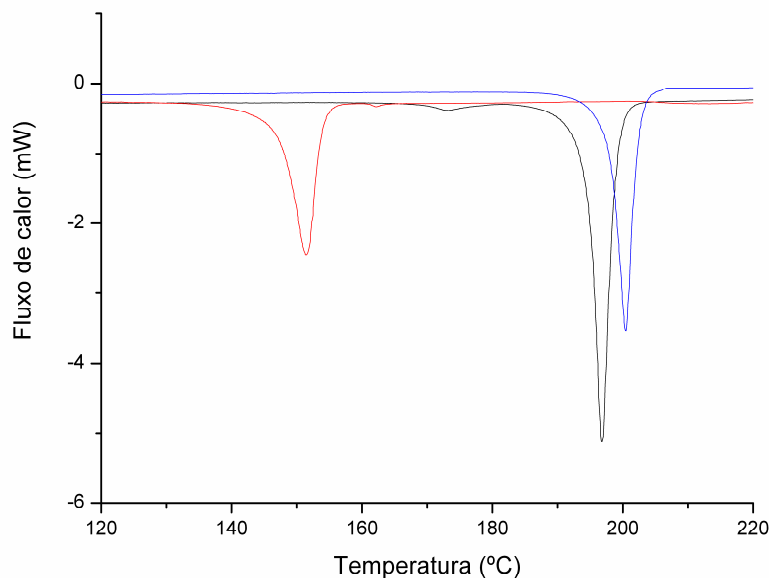


Figura 5.1. Curvas de calorimetria diferencial de varrimento dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**) (—), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) (—) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**15a**) (—).

É possível observar que o complexo **14** se decompõe a temperaturas mais elevadas do que os complexos **13** e **15a** e que a decomposição dos diferentes contra-íões ocorre no primeiro passo de decomposição até *ca.* 350 °C, sendo as perdas de massa desse passo correspondentes às massas dos diferentes contra-íões e que decrescem no sentido **13** > **15a** > **14**.

Os espectros vibracionais (IV e Raman) dos complexos **13**, **14** e **15a**, e dos reagentes de partida foram analisados tendo-se verificado apenas pequenos desvios ou alterações relativas de intensidade. Ainda que as bandas dos diferentes contra-íões sejam observadas com menor intensidade relativamente às bandas dos ligandos NTA, é possível identificar a sua presença nos espectros de todos os complexos, e observar também que as bandas dos ligandos NTA são claramente afectadas pela presença dos diferentes contra-íões. Assim, no espectro do complexo **13**, observam-se bandas para o contra-íão $[\text{NBu}_4]^+$ no intervalo de número de onda de 2872 a 2991 cm^{-1} ; outras bandas de intensidade fraca ou média são observadas a 1383 e 1462 cm^{-1} no IV e a 232, 1129 e 1453 cm^{-1} no Raman. Para o complexo **14** bandas de fraca intensidade dos grupos aromáticos e alquilo do $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ são

observadas, respectivamente, nos intervalos de número de onda de 2932 a 2967 cm^{-1} ; são observadas ainda outras bandas a 566, 822 e 1464 cm^{-1} no IV e a 721, 1019, 1128 e 1354 cm^{-1} no Raman.. No caso do complexo $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**15a**), as bandas dos grupos aromáticos e alquilo do $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$ são observadas, respectivamente, a *ca.* 3060 cm^{-1} e no intervalo de número de onda de 2880 a 2967 cm^{-1} , outras bandas de intensidade fraca ou média são observadas a 1384, 1482 e 1513 cm^{-1} no IV e a 724, 1019, 1130 e 1149 cm^{-1} no Raman. Adicionalmente, bandas dos iões PF_6^- e BF_4^- não são observadas nos espectros dos complexos $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) e **15a**, respectivamente, indicando que estes complexos não estão contaminados com os reagentes.

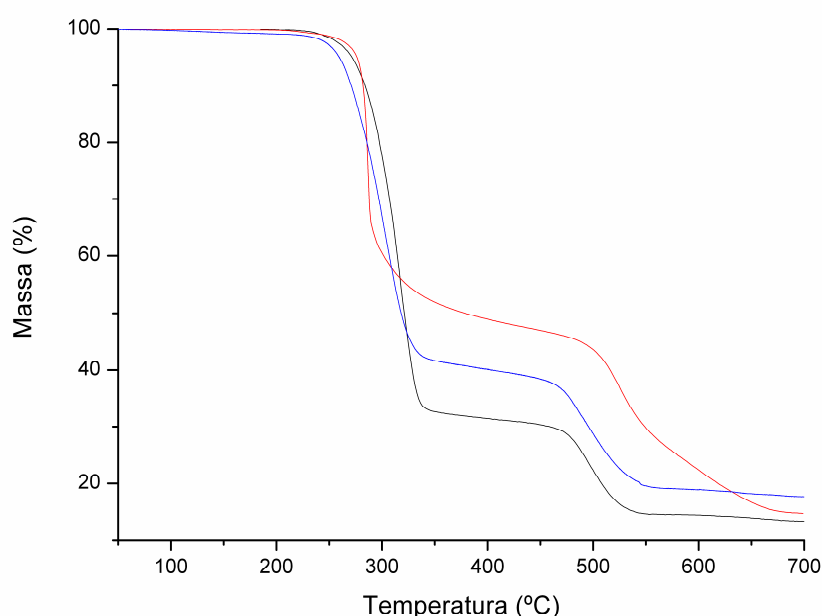


Figura 5.2. Curvas de termogravimetria dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**) (—), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) (—) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**15a**) (—).

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) para o núcleo de ^1H dos complexos apresentam sinais com desvios químicos entre 0 e 15 ppm. Pode observar-se a presença de todos os sinais esperados, ainda que com alguns desvios, os naftóilos do β -dicetonato apresentam-se no intervalo de desvios químicos de 8,32 a 7,29 ppm e o C-H do β -dicetonato a *ca.* 4,76 a 5,06 ppm.

Estruturas cristalinas dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Gd}(\text{NTA})_4]$ (**15b**)

Os cristais dos tetraquis(β -dicetonato) com os três contra iões foram obtidos, no caso do $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**), por difusão lenta do éter dietílico numa solução do complexo em THF com diglima, no **14** por difusão de *n*-hexano numa solução do complexo em CH_2Cl_2 e no caso do $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Gd}(\text{NTA})_4]$ (**15b**), por difusão lenta de éter dietílico numa solução do complexo em CH_2Cl_2 , sendo as suas estruturas descritas mais à frente.

As características estruturais das três estruturas cristalinas, **13**, **14** e **15b**, foram determinadas por difracção de raios-X de cristal único. Estas estruturas diferem entre si devido à presença de diferentes geometrias individuais do complexo aniónico $[\text{Ln}(\text{NTA})_4]^-$ {Ln(III) = Eu, Gd}, que se encontram representadas na Figura 5.3. Em todos os complexos o β -dicetonato NTA aparece coordenado formando um quelato pelos oxigénios aos centros lantanídeos via os grupos funcionais da cetona, levando à formação de anéis de seis membros considerando um ângulo médio de $71,1^\circ$ (para as três estruturas). Este valor está de acordo com os valores obtidos para complexos Ln/NTA análogos (que se encontram no intervalo de $68,8$ a $74,4^\circ$ com um ângulo médio de *ca.* $71,1^\circ$)¹³⁻¹⁹ e também para complexos Ln/1-(2-fenil)-3,3,3-trifluoracetato (BTA) (que se encontram no intervalo de $67,5$ a $76,2^\circ$ com um ângulo médio de *ca.* $71,0^\circ$)²⁰⁻²⁶.

Comparando as estruturas dos complexos **14** e **15b** os ângulos O(3)–Ln(1)–O(4), respectivamente, de $72,12(7)^\circ$ e $71,8(2)^\circ$, são distintos dos restantes ângulos, em cada uma das estruturas. Esta característica estrutural pode ser explicada tendo em conta o stress estrutural imposto pelo NTA coordenado, devido à proximidade do grupo $-\text{CF}_3$ com as cadeias alquila das espécies orgânicas, $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ e $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$ altamente desordenadas.

A presença dos catiões $[\text{NBu}_4]^+$ (em **13**) comparativamente com os catiões $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ e $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$ (em **14** e **15b**, respectivamente) origina geometrias moleculares distintas no complexo $[\text{Ln}(\text{NTA})_4]^-$. Verifica-se que, em **13**, o európio(III) está localizado no eixo de inversão quaternário com apenas um NTA cristalograficamente independente, constituindo o ambiente de coordenação (Figura 5.3a). A esfera de coordenação $\{\text{EuO}_8\}$ é assim descrita como um dodecaedro distorcido com os valores da distância de ligação Eu–O entre $2,348(5)$ e $2,426(5)$ Å (Tabela 5.1).

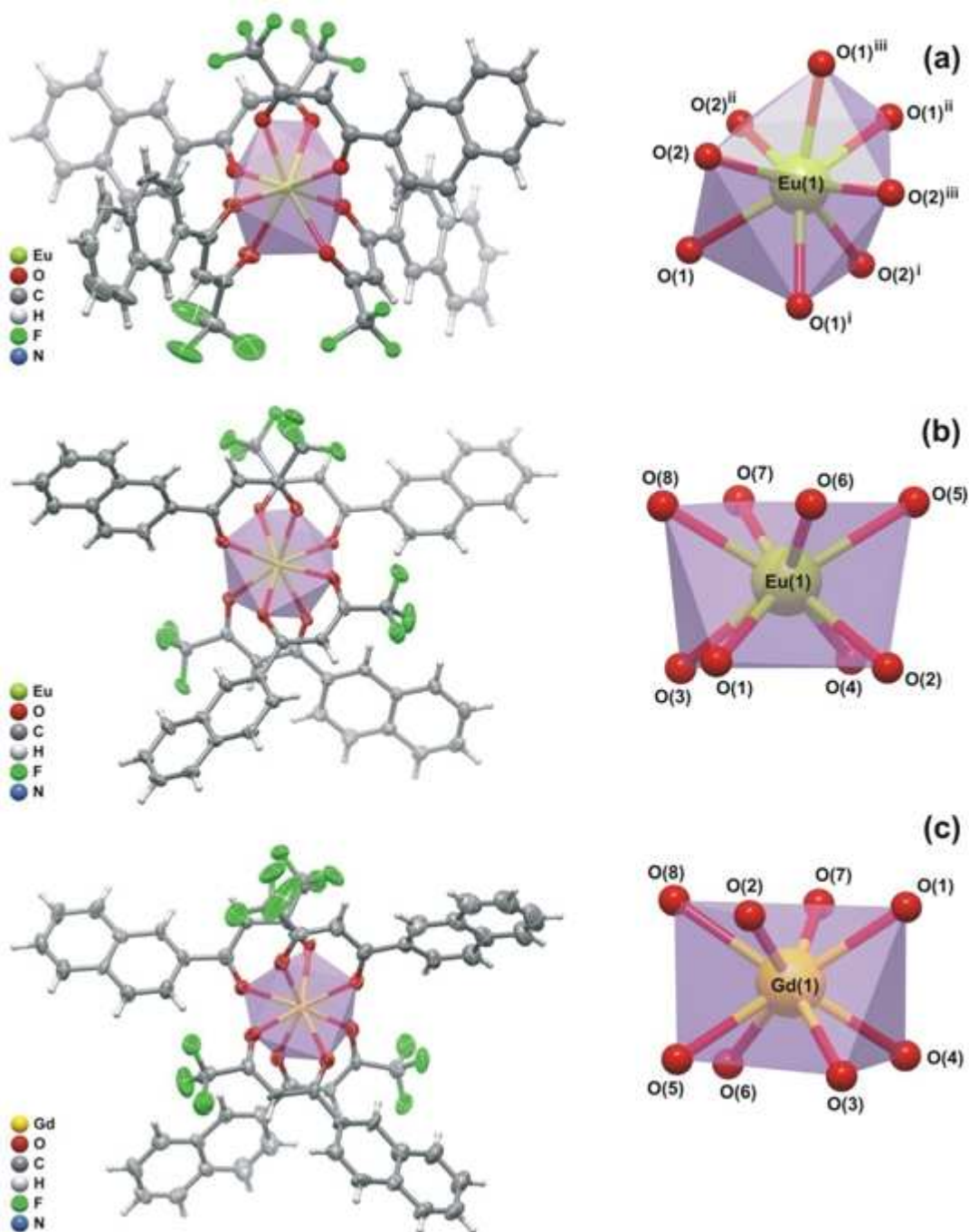


Figura 5.3. Representação esquemática dos complexos aniônicos $[\text{Ln}(\text{NTA})_4]^-$ e dos respectivos ambientes de coordenação $\{\text{LnO}_8\}$ nos complexos: (a) $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**), (b) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) e (c) $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Gd}(\text{NTA})_4]$ (**15b**). Os átomos de hidrogénio que compõem as unidades assimétricas são desenhados como pequenas esferas com raio arbitrário, os restantes são representados por elipsóides térmicas desenhadas com 70 % de probabilidade de ocupação. Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes: (i) $1,5-x, 1,5-y, z$; (ii) $1,5-y, x, 1,5-z$; (iii) $y, 1,5-x, 1,5-z$.

Tabela 5.1. Distâncias de ligação (em Å) e ângulos (em graus) seleccionados para os ambientes de coordenação do európio(III) presente no anião $[\text{Eu}(\text{NTA})_4]^-$ do complexo $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**).^a

Eu(1)–O(1)	2,426(5)	O(1)–Eu(1)–O(1) ⁱⁱ	132,90(17)
Eu(1)–O(2)	2,348(5)	O(1) ⁱ –Eu(1)–O(1)	68,8(3)
		O(2)–Eu(1)–O(1)	70,93(17)
		O(2)–Eu(1)–O(1) ⁱ	86,21(17)
		O(2)–Eu(1)–O(1) ⁱⁱ	136,84(18)
		O(2)–Eu(1)–O(1) ⁱⁱⁱ	70,32(18)
		O(2)–Eu(1)–O(2) ⁱ	152,5(2)
		O(2)–Eu(1)–O(2) ⁱⁱ	93,25(6)

^a Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: (i) $1,5-x, 15-y, z$; (ii) $1,5-y, x, 1,5-z$; (iii) $y, 1,5-x, 1,5-z$.

Os complexos de $[\text{Eu}(\text{NTA})_4]^-$ individuais de empacotamento no plano ab da célula unitária são mediados por fortes interacções π - π entre os NTA pertencentes a complexos vizinhos (Figura 5.3a): anéis dos naftoilos planares adjacentes (considerando um desvio médio de 0,015 Å) estão separados por 3,45 Å e mutuamente inclinados *ca.* 5,5°. Este arranjo supramolecular com complexos aniónicos leva à formação de camadas que têm aberturas perfeitamente quadradas, alojando o balanço de cargas dos catiões $[\text{NBu}_4]^+$ (Figura 5.4). Para além das interacções electrostáticas, estes catiões estão também envolvidos em contactos $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ com os anéis naftoilos vizinhos. As camadas neutras têm empacotamento do tipo ABAB... na direcção [001] da célula unitária, encontrando-se as camadas B relacionadas com as A por uma operação de simetria quaternária.

O uso dos catiões orgânicos $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ e $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$, respectivamente, nos complexos $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Gd}(\text{NTA})_4]$ (**15b**), origina estruturas de baixa simetria nas quais todo o complexo aniónico $[\text{Ln}(\text{NTA})_4]^-$ está incluído nas respectivas unidades assimétricas, como se pode observar nas Figuras 5.3b e 5.3c. Os centros Ln(III) cristalograficamente independentes estão, assim, coordenados a quatro NTA distintos em ambiente típicos com número de coordenação oito, $\{\text{LnO}_8\}$, cujas geometrias de coordenação se assemelham a antiprismas quadrangulares ligeiramente distorcidos.

Para **14**, as faces opostas do poliedro são definidas por O(1)···O(2)···O(3)···O(4) e O(5)···O(6)···O(7)···O(8) com desvios médios de 0,062 e 0,011 Å, respectivamente (Figura 5.3b). Para **15b**, as faces análogas são antes definidas por O(1)···O(2)···O(7)···O(8) e O(3)···O(4)···O(5)···O(6) com desvios médios de 0,056 e 0,100 Å, respectivamente (Figura 5.3c).

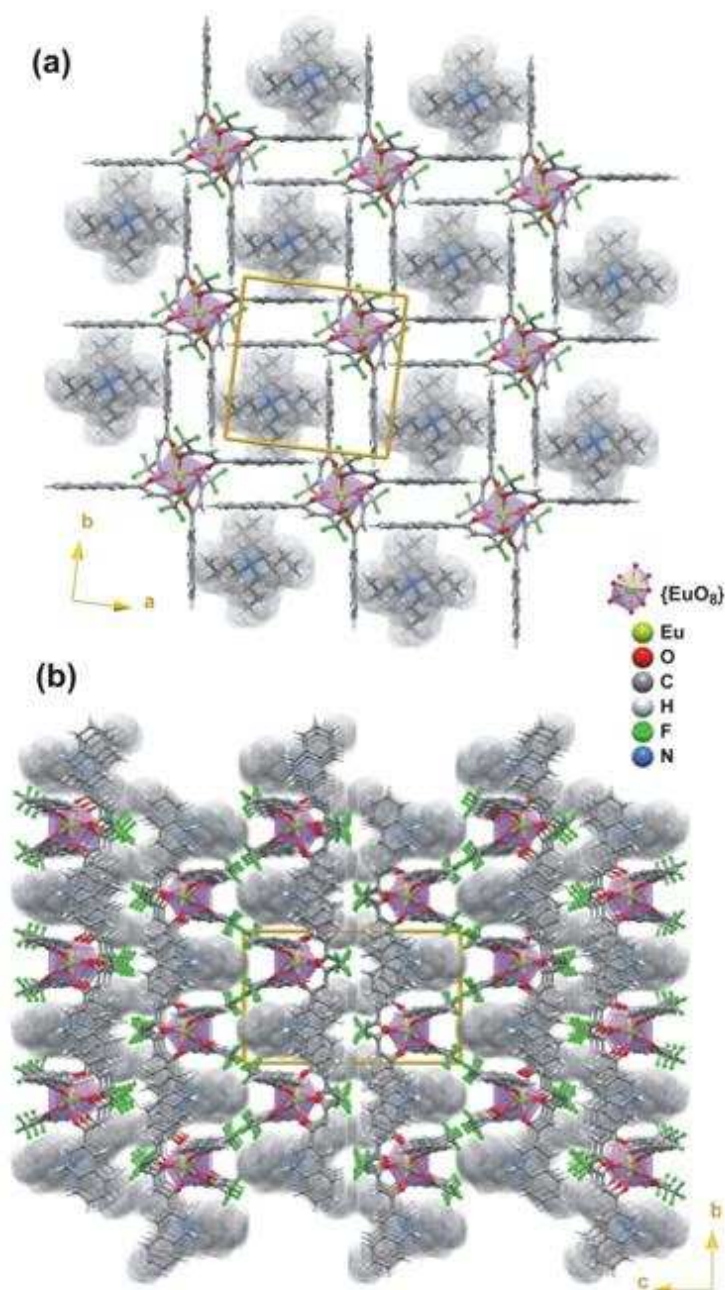


Figura 5.4. (a) Representação esquemática do empacotamento paralelo dos complexos aniônicos [Eu(NTA)₄]⁻ no plano *ab* da célula unitária (mediado via interações π - π entre os ligandos NTA vizinhos), levando à formação de poros quadrados que alojam os cátions [NBu₄]⁺. (b) Perspectiva do empacotamento cristalino do [NBu₄][Eu(NTA)₄] (**13**) na direcção [100] da célula unitária, enfatizando a alternância ABAB... ao longo do eixo *c* das camadas dos aniões [Eu(NTA)₄]⁻.

Num ambiente ideal do antiprisma quadrangular (simetria D_{4d}), a distribuição dos átomos pelas duas faces descreveria dois planos perfeitamente paralelos entre si. Os desvios médios registados para o poliedro $\{LnO_8\}$ indicam claramente que as diagonais das faces estão ligeiramente inclinadas, particularmente no ambiente $\{GdO_8\}$ no complexo $[C_4mpy][Gd(NTA)_4]$ (**15b**) (Figura 5.3c). Contudo, é importante referir que os planos médios para cada par de faces opostas são paralelos uns aos outros em ambos os complexos. As distâncias Eu–O, no intervalo de 2,3594(19) a 2,411(2) Å (Tabela 5.2), e Gd–O, no intervalo de 2,350(6) a 2,401(6) Å (Tabela 5.3) observadas para os antiprismas $\{LnO_8\}$ em $[C_4mim][Eu(NTA)_4]$ (**14**) e **15b**, estão de acordo com os parâmetros geométricos obtidos em compostos análogos com β -dicetonatos coordenados formando um quelato pelos oxigénios. Verifica-se que as distâncias Eu–O se encontram normalmente no intervalo de 2,25 a 2,52 Å (considerando 96 complexos com um valor mediano de 2,37 Å), enquanto as distâncias Gd–O correspondentes, se situam no intervalo de 2,26 a 2,47 Å (considerando 59 complexos com um valor mediano de 2,37 Å).

As características de empacotamento cristalino de **14** e **15b** são bastante diferentes das observadas para $[NBu_4][Eu(NTA)_4]$ (**13**). Ainda que o empacotamento de complexos lantanídeos vizinhos seja mediado por interações π - π que envolvem resíduos de NTA coordenados formando um quelato pelos oxigénios e, também por um conjunto de interações fracas C–H $\cdots\pi$, levando à formação de estruturas supramoleculares tridimensionais com canais livres paralelos à direcção [100] da célula unitária (Figuras 5.5 e 5.6 – *em baixo*), para **14** e **15b** as espécies catiónicas $[C_4mim]^+$ e $[C_4mpy]^+$ estão activamente envolvidos nas interações π - π com $[Eu(NTA)_4]^-$ e $[Gd(NTA)_4]^-$.

Contudo, estes catiões estão posicionados estruturalmente nos canais, com os anéis de imidazolilo e piridínio empacotados entre dois NTA coordenados, formando um quelato pelos oxigénios vizinhos de dois complexos diferentes, com distâncias médias entre os centróides de *ca.* 3,4 e 3,5 Å para **14** e **15b**, respectivamente (Figuras 5.5 e 5.6 – *em cima à direita*).

A importância estrutural dos motivos do tipo *sandwich* pode ser indirectamente devida às características estruturais das estruturas cristalinas de $[C_4mim]^+$ e $[C_4mpy]^+$. Se bem que os dois anéis sejam afectados por algum grau de desordem térmica, constatada em última instância pela grande magnitude de algumas elipsóides térmicas, a sua posição é significativamente mais estável em estruturas com as cadeias butilo substituídas.

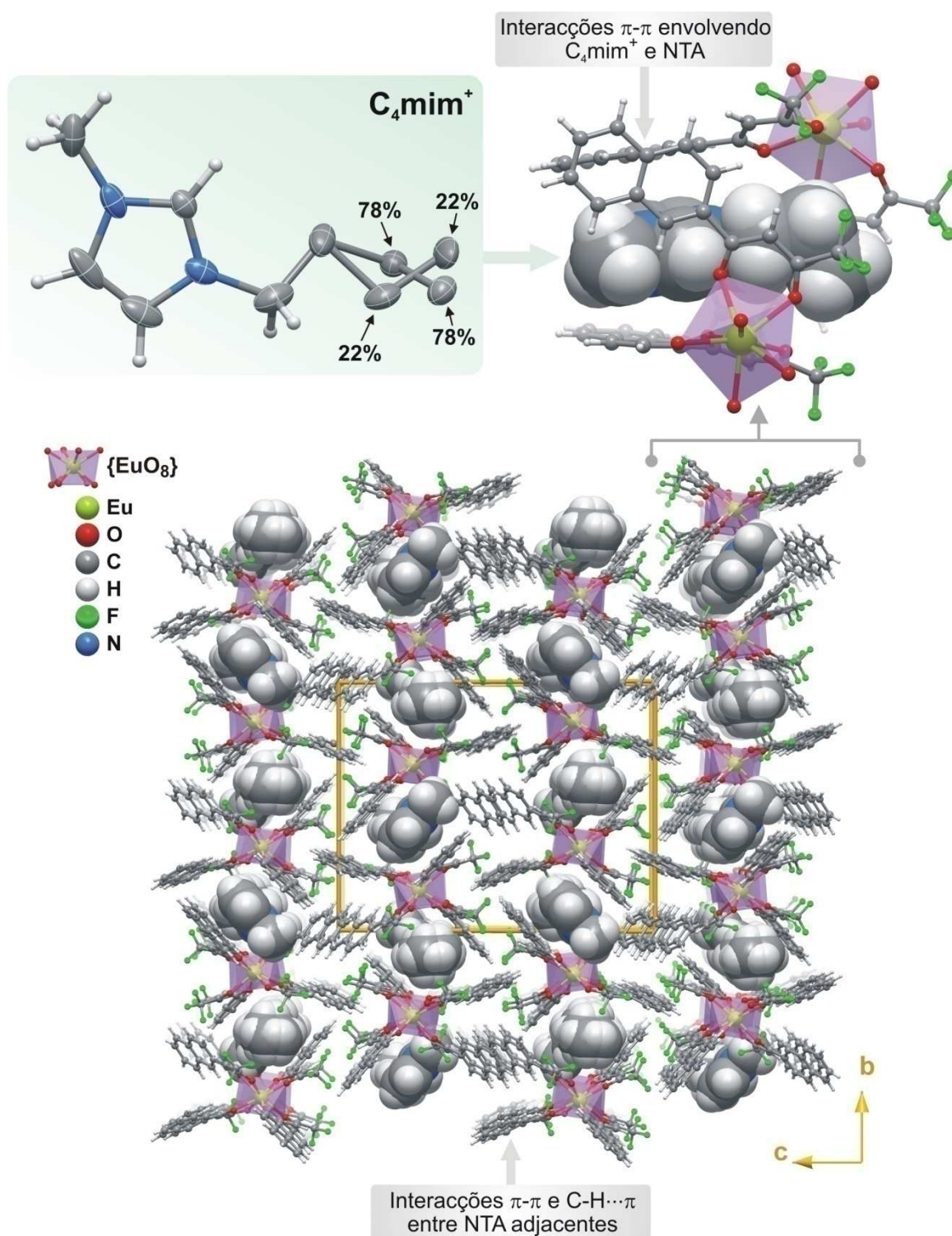


Figura 5.5. (*em baixo*) Empacotamento cristalino do $[C_4mim][Eu(NTA)_4]$ (**14**) na perspectiva ao longo da direcção $[100]$ da célula unitária. (*em cima*) Desenho esquemático dos catiões $[C_4mim]^+$ desorganizados e do motivo supramolecular do tipo *sandwich* mediado por empacotamento de interacções π - π envolvendo este catião e dois aniões de $[Eu(NTA)_4]^-$ vizinhos.

Verificou-se que as cadeias estavam bastante desordenadas, particularmente no complexo $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Gd}(\text{NTA})_4]$ (**15b**), para o qual a partição entre as duas posições cristalográficas é de 56 %: 44 % (Figuras 5.5 e 5.6 – *em cima à esquerda*). Contudo, podem também estar envolvidas interacções $\text{C}-\text{H}\cdots(\pi,\text{F})$ com estas cadeias terminais, as quais são significativamente mais fracas que o empilhamento π - π que envolve os anéis, justificando a elevada desordem verificada nestas duas espécies. Este tipo de desordem das cadeias butilo não é inédita, tendo já sido observada em diversas estruturas que envolvem o $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ ²⁷⁻²⁹.

Tabela 5.2. Distâncias de ligação (em Å) e ângulos (em graus) seleccionados para o ambiente de coordenação do európio(III) presente no anião $[\text{Eu}(\text{NTA})_4]^-$ do complexo $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**).

Eu(1)–O(1)	2,406(2)	Eu(1)–O(5)	2,3909(19)
Eu(1)–O(2)	2,4050(18)	Eu(1)–O(6)	2,383(2)
Eu(1)–O(3)	2,391(2)	Eu(1)–O(7)	2,411(2)
Eu(1)–O(4)	2,384(2)	Eu(1)–O(8)	2,3594(19)
O(1)–Eu(1)–O(7)	134,26(6)	O(5)–Eu(1)–O(7)	84,93(7)
O(2)–Eu(1)–O(1)	70,51(7)	O(6)–Eu(1)–O(1)	75,33(7)
O(2)–Eu(1)–O(7)	152,32(7)	O(6)–Eu(1)–O(2)	77,39(7)
O(3)–Eu(1)–O(1)	70,33(7)	O(6)–Eu(1)–O(3)	139,62(7)
O(3)–Eu(1)–O(2)	109,39(7)	O(6)–Eu(1)–O(4)	144,84(6)
O(3)–Eu(1)–O(5)	148,90(7)	O(6)–Eu(1)–O(5)	71,12(7)
O(3)–Eu(1)–O(7)	76,06(7)	O(6)–Eu(1)–O(7)	116,77(7)
O(4)–Eu(1)–O(1)	116,51(7)	O(8)–Eu(1)–O(1)	73,49(7)
O(4)–Eu(1)–O(2)	76,39(7)	O(8)–Eu(1)–O(2)	136,93(7)
O(4)–Eu(1)–O(3)	72,12(7)	O(8)–Eu(1)–O(3)	79,07(7)
O(4)–Eu(1)–O(5)	80,56(7)	O(8)–Eu(1)–O(4)	142,66(6)
O(4)–Eu(1)–O(7)	79,91(7)	O(8)–Eu(1)–O(5)	117,54(7)
O(5)–Eu(1)–O(1)	137,54(7)	O(8)–Eu(1)–O(6)	71,23(7)
O(5)–Eu(1)–O(2)	77,32(7)	O(8)–Eu(1)–O(7)	70,35(7)

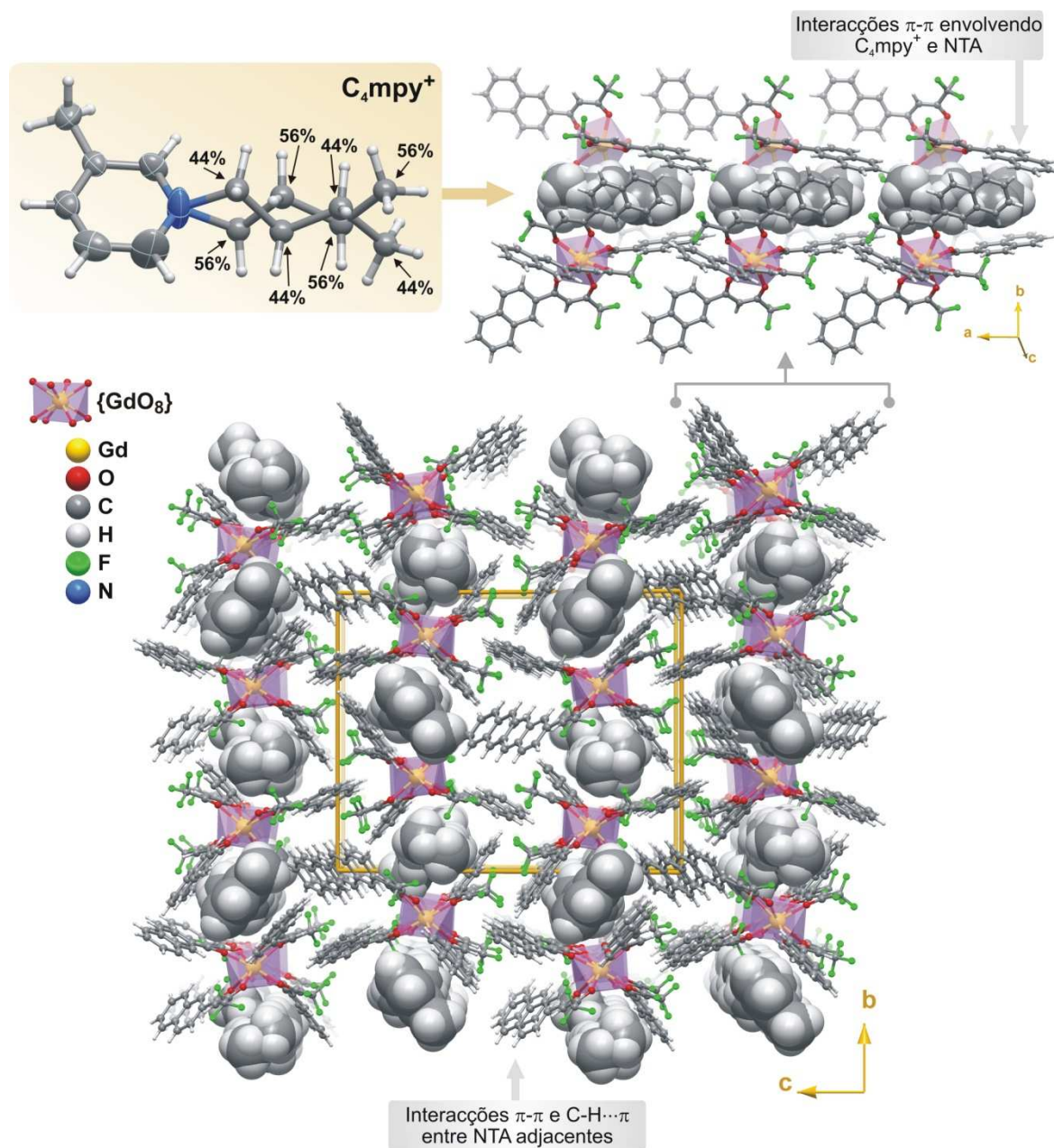


Figura 5.6. (em baixo) Empacotamento cristalino do $[C_4mpy][Gd(NTA)_4]$ (**15b**) na perspectiva ao longo da direcção $[100]$ da célula unitária. (em cima) Desenho esquemático dos catiões $[C_4mpy]^+$ desordenados e do motivo supramolecular do tipo *sandwich* mediado por empacotamento de interações π - π envolvendo este catião e dois aniões de $[Gd(NTA)_4]^-$ vizinhos.

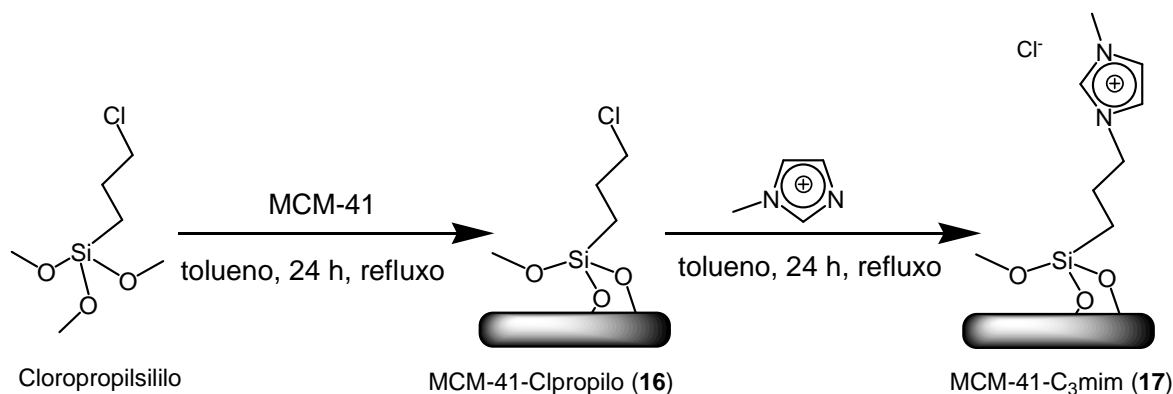
Tabela 5.3. Distâncias de ligação (em Å) e ângulos (em graus) seleccionados para os ambientes de coordenação do gadolínio(III) presente no anião $[\text{Gd}(\text{NTA})_4]^-$ do complexo $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Gd}(\text{NTA})_4]$ (**15b**).

Gd(1)–O(1)	2,401(6)	Gd(1)–O(5)	2,394(6)
Gd(1)–O(2)	2,350(6)	Gd(1)–O(6)	2,384(6)
Gd(1)–O(3)	2,375(7)	Gd(1)–O(7)	2,392(6)
Gd(1)–O(4)	2,375(6)	Gd(1)–O(8)	2,351(7)
O(2)–Gd(1)–O(1)	70,6(2)	O(4)–Gd(1)–O(6)	77,1(2)
O(2)–Gd(1)–O(3)	78,9(2)	O(4)–Gd(1)–O(7)	78,0(2)
O(2)–Gd(1)–O(4)	140,9(2)	O(5)–Gd(1)–O(1)	135,2(2)
O(2)–Gd(1)–O(5)	72,4(2)	O(6)–Gd(1)–O(1)	151,4(2)
O(2)–Gd(1)–O(6)	137,7(2)	O(6)–Gd(1)–O(5)	70,8(2)
O(2)–Gd(1)–O(7)	120,4(2)	O(6)–Gd(1)–O(7)	76,7(2)
O(2)–Gd(1)–O(8)	71,6(2)	O(7)–Gd(1)–O(1)	84,2(2)
O(3)–Gd(1)–O(1)	78,0(2)	O(7)–Gd(1)–O(5)	137,3(2)
O(3)–Gd(1)–O(4)	71,8(2)	O(8)–Gd(1)–O(1)	114,2(2)
O(3)–Gd(1)–O(5)	70,9(2)	O(8)–Gd(1)–O(3)	140,8(2)
O(3)–Gd(1)–O(6)	107,6(2)	O(8)–Gd(1)–O(4)	145,2(2)
O(3)–Gd(1)–O(7)	147,4(2)	O(8)–Gd(1)–O(5)	76,0(2)
O(4)–Gd(1)–O(1)	78,3(2)	O(8)–Gd(1)–O(6)	79,8(2)
O(4)–Gd(1)–O(5)	119,3(2)	O(8)–Gd(1)–O(7)	71,6(2)

Síntese e caracterização dos materiais suportados

Verificou-se que o complexo $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) tem maior estabilidade a temperaturas mais elevadas e a sua temperatura de fusão é inferior, relativamente aos outros complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Gd}(\text{NTA})_4]$ (**15a**). Com o intuito de melhorar as suas propriedades foi imobilizado em sílica mesoporosa, MCM-41. Assim, preparou-se um material com grupos cloropropiltrimetoxissilano ancorados, utilizando as condições reaccionais descritas no Esquema 5.2. Num primeiro passo, tratou-se o MCM-41 calcinado e desidratado, com uma solução de (3-cloropropil)-trimetoxissilano em tolueno,

sob refluxo, usando o método de síntese descrito por *Nunes et al.*³⁰, obtendo-se o material MCM-41-Clpropilo (**16**). A análise de carbono apresentou um valor de 8,62 %, o que corresponde à presença de 1,8 mmol g⁻¹ de grupos cloropropilo ancorados à superfície, em média, por duas ligações ao átomo de Si, com um grupo metóxilo residual.



Esquema 5.2.

Por análise de TGA (Figura 5.7) verificou-se que, os ligandos cloropropilo ancorados se decompõem num único passo entre 260 e 420 °C com perda de massa de 11,4 %. A perda de massa de 1,4 % observada até aos 100 °C é atribuída à presença de uma pequena quantidade de água que foi adsorvida pela amostra durante a sua transferência ao ar, para o aparelho de TGA.

De seguida, o tratamento do material **16** com excesso de 1-metilimidazolilo em refluxo de tolueno, permite a ligação dos fragmentos 1-metilimidazolilo aos grupos propilo, dando origem ao material MCM-41-C₃mim (**17**). A análise elementar do material **17** indica uma razão molar C/N de 3,9, que é consistente com a derivatização das espécies ancoradas à superfície, em média, por duas ligações ao átomo de Si, com um grupo metóxilo residual. Considerando a quantidade de ligando obtida para o material **16**, os valores teóricos da análise de C e N para o material **17**, são de 15,1 e 4,4 %, respectivamente, valores ligeiramente superiores aos valores obtidos, 14,1 e 4,2 %.

A TGA do material **17** mostra uma perda de massa de 7,8 % até 100 °C, que é atribuída ao facto de este material ser bastante higroscópico, absorvendo rapidamente água quando se encontra ao ar (Figura 5.7). A quantidade de água presente neste material explica a discrepância entre os valores teóricos e os valores obtidos, na análise elementar.

Verifica-se que a diferença entre os dois valores é de 6,9 %, o que é consistente com os valores da TGA. Comparando o processo de decomposição do material **17** com o do material **16**, verifica-se que o primeiro se decompõe a temperaturas ligeiramente superiores (230-450 °C) e que engloba dois passos de decomposição bem definidos, centrados a 285 e 400 °C. A perda de massa é de 24,6 % entre 200 e 600 °C e está de acordo com o valor teórico de 26,2 %, calculado com base na presença de 1,8 mmol g⁻¹ de ligando no material e considerando que ocorre a decomposição dos grupos ancorados com a fórmula C₈H₁₅N₂Cl.

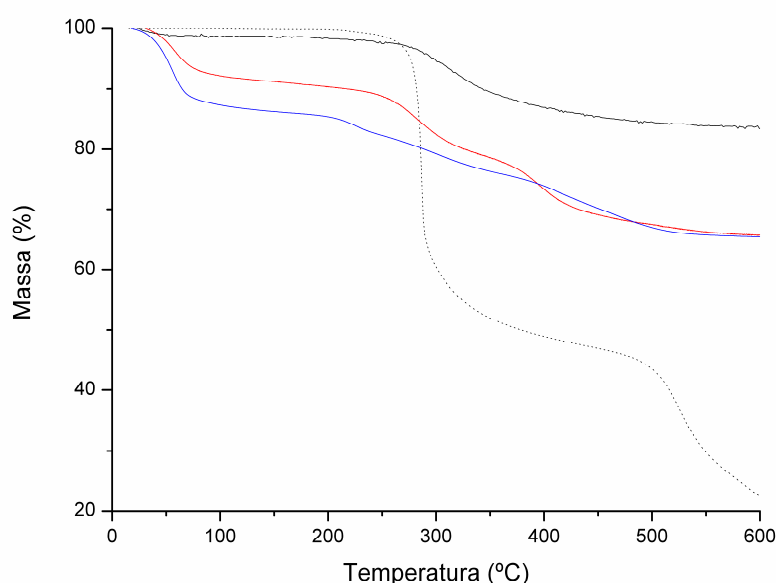
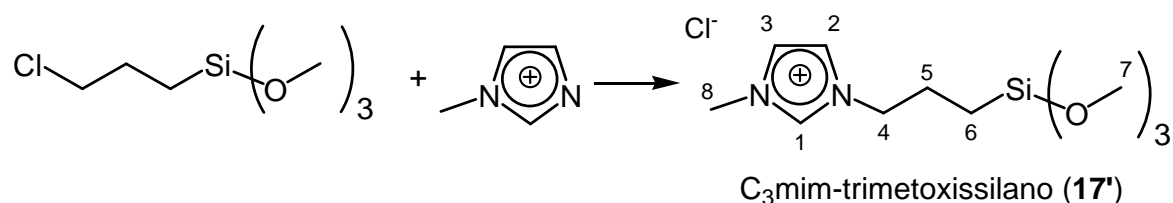


Figura 5.7. Curvas de termogravimetria dos materiais MCM-41-Clpropilo (**16**) (—), MCM-41-C₃mim (**17**) (—), MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (**18**) (—) e do complexo [C₄mim][Eu(NTA)₄] (**14**) (· · ·).

De forma a suportar as restantes análises do material **17**, foi previamente sintetizado e analisado o ligando C₃mim-trimetoxissilano (**17'**), modelo do ligando imobilizado no material **17** (Esquema 5.3). A sua síntese consistiu na reacção de excesso de 1-metilimidazolilo com (3-cloropropil)-trimetoxissilano a 95 °C em atmosfera inerte, tendo-se obtido um óleo.

Os espectros vibracionais (IV e Raman) do **17'** podem ser descritos pela soma dos espectros dos reagentes, mas observam-se algumas bandas adicionais, enquanto outras bandas dos reagentes estão ausentes. Observam-se novas bandas a 3396, 3147, 1636, 1572, 879, 711 e 489 cm⁻¹, no espectro de IV e a 1385 e 599 cm⁻¹, no espectro de Raman (Figura

5.8). Observando-se a ausência de algumas bandas dos reagentes a 1437, 1004, 996 e 969 cm^{-1} , no espectro de IV e a 726 cm^{-1} , no espectro de Raman. Para uma caracterização completa do C₃mim-trimetoxissilano (**17'**), foram também realizadas RMN para os núcleos de ^1H e ^{13}C . No espectro de RMN para o núcleo de ^1H , os prótons do anel de imidazolilo e o próton do C⁴ apresentam um desvio químico de *ca.* 0,7 ppm, enquanto os restantes sinais esperados apresentam desvios menores. Quanto ao espectro de RMN para o núcleo de ^{13}C , os carbonos C², C³, C⁴ e C⁸ apresentam desvios químicos de *ca.* 4 ppm, enquanto os restantes sinais esperados apresentam desvios menores. Em ambos os espectros os desvios do sinal correspondente ao C⁴ merecem particular atenção, pois podem dever-se a alterações provocadas pela troca do Cl por N em C⁴, o que é uma prova evidente da coordenação dos grupos propilsililo ao anel imidazolilo.



Esquema 5.3.

Os materiais MCM-41-Clpropilo (**16**) e MCM-41-C₃mim (**17**) foram ainda caracterizados pelas espectroscopias vibracionais (IV e Raman) e de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si de (CP) MAS e também difração de raios-X de pós.

Os espectros de IV foram medidos para o MCM-41 e para os materiais **16** e **17** no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . O MCM-41 apresenta as bandas de absorção típicas das vibrações Si–O–Si: uma banda de intensidade muito forte a 1084 cm^{-1} um ombro a *ca.* 1225 cm^{-1} (elongação antissimétrica), uma banda de intensidade média a 797 cm^{-1} (elongação simétrica), e uma banda forte a 461 cm^{-1} (flexão no plano). A banda de intensidade média a 950 cm^{-1} e o ombro fraco a *ca.* 556 cm^{-1} são atribuídos às vibrações Si–O nos silanóis²⁹. Os espectros de IV dos materiais **16** e **17** são bem descritos pela soma dos espectros dos reagentes, apresentando ligeiras alterações de frequência e/ou intensidade. Para o material **16**, ainda que o espectro seja dominado pelas bandas de absorção MCM-41, é possível observar bandas de intensidade média ou fraca a 2955, 2850, no intervalo de 1459 a 1313, e a 1192, 693 e 643 cm^{-1} , que estão presentes no

espectro do ligando cloropropilo. Relativamente ao espectro do material **17**, quando comparado com o espectro do material **16**, observam-se bandas adicionais a 3180, 1463 e 1165 cm^{-1} que estão presentes no espectro **17'**.

Os espectros de Raman dos materiais **16** e **17** podem ser descritos pelo espectro resultante da soma dos reagentes, com pequenas alterações de frequência e/ou intensidade. A presença de bandas de intensidade média ou fracas devidas aos ligandos cloropropilo são observadas no intervalo de 2997 a 2850 cm^{-1} , e a 1444, 1405, 726 e 650 cm^{-1} . Quanto ao material **17**, ao comparar o espectro obtido com o do material **16**, observam-se novas bandas a 1566, 1388 e 597 cm^{-1} que estão presentes no espectro do **17'** (Figura 5.8).

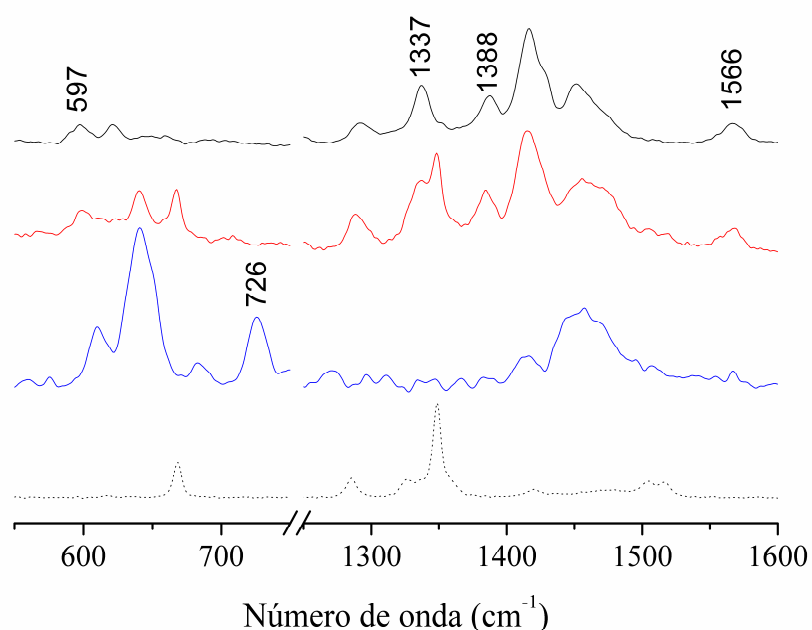


Figura 5.8. Espectros de Raman no intervalo de 1600 a 550 cm^{-1} de MCM-41- C_3mim (**17**) (—), C_3mim -trimetoissilano (**17'**) (—), (3-cloropropil)-trimetoissilano (—) e 1-metilimidazolilo (···).

A RMN do estado sólido dá informação importante sobre o novo híbrido orgânico-inorgânico preparado. A análise dos espectros de RMN para o núcleo de ^{29}Si usando a técnica de CP MAS dos novos materiais preparados e do MCM-41, são uma prova clara da coordenação de um ligando orgânico ao material. O espectro de ^{29}Si usando a técnica de CP MAS do MCM-41 mostra a presença das espécies Q^3 e Q^4 da rede de sílica, pelos picos a $\delta = -100,8$ e $-107,3$ ppm, respectivamente. Um ombro fraco é também observado a $\delta = -92$ ppm, correspondente às espécies Q^2 . A ancoragem do ligando (3-cloropropil)-trimetoissilano provoca o crescimento das espécies Q^4 , com uma

atenuação das espécies Q^3 e Q^2 . A aplicação da polarização cruzada permite o estudo das espécies de organossílica, que estão presentes a $\delta = -46,5$, $-57,4$ e $-68,7$ ppm, respectivamente, para as espécies T^1 , T^2 e T^3 , sendo T^2 (espécies com duas ligações Si-O-Si e um grupo metóxilo) o sistema maioritário (*vide* Figura 7.5, Capítulo VII).

Quanto ao espectro de RMN para o núcleo de ^{13}C usando a técnica de CP MAS do material MCM-41-Clpropilo (**16**), este foi identificado de acordo com as atribuições feitas no espectro de RMN para o núcleo de ^{13}C do (3-cloropropil)-trimetoxissilano em solução (Figura 5.9). Observa-se a presença de três picos com desvios químicos de 46,1, 26,0 e 9,3 ppm, que são atribuídos aos carbonos das cadeias propilo, não sendo possível diferenciar o pico com desvio químico a *ca.* 50 ppm, atribuído aos grupos metóxilo residuais.

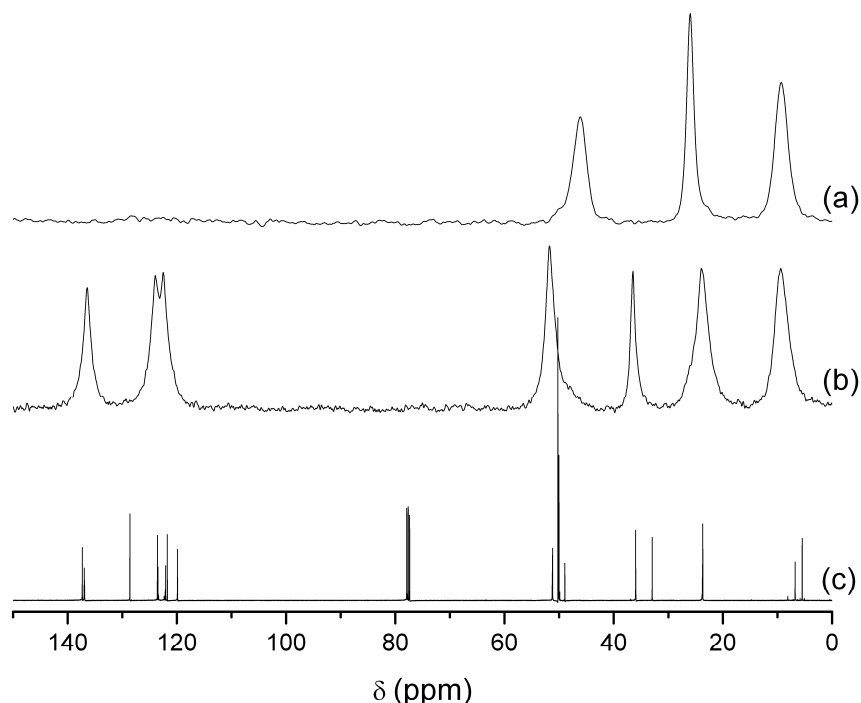


Figura 5.9. Espectros de RMN de estado sólido para o núcleo de ^{13}C usando a técnica de CP MAS dos materiais MCM-41-Clpropilo (**16**) (a) e MCM-41- C_3mim (**17**) (b) e em solução de CDCl_3 do composto **17'** (c).

Para o material MCM-41- C_3mim (**17**) estes picos foram também observados, apresentando pequenos desvios, à exceção do sinal inicialmente a $\delta = 46,1$ ppm que é desviado para $\delta = 51,8$ ppm, o que constitui uma evidência da coordenação do 1-metilimidazolilo, como foi observado no espectro de C_3mim -trimetoxissilano (**17'**) em solução³¹. A presença dos grupos 1-metilimidazolilo é confirmada pela observação de três picos com desvios químicos no intervalo de 122 a 136 ppm e de um pico a $\delta = 36,5$ ppm,

atribuídos respectivamente, aos carbonos do anel imidazolilo e ao carbono do metilo. Observa-se que estes três picos apresentam ressonâncias bastante próximas das observadas no espectro de **17'** em solução³¹.

No difractograma de difracção de raios-X de pós do MCM-41 foi observado um pico muito intenso e dois picos muito fracos no intervalo de 2θ de 1 a 8° , indexados às reflexões (100), (110) e (200) da célula hexagonal unitária com $d_{100} = 35,2 \text{ \AA}$ e $a = 2d_{100}/\sqrt{3} = 40,6 \text{ \AA}$.

O difractograma obtido para o material **16** é semelhante aos reportados na literatura para o MCM-41 funcionalizado com trialcoxissilanos³²⁻³⁴, sendo observada uma expansão da célula, uma vez que o valor de d_{100} passa para $36,9 \text{ \AA}$ e a para $42,6 \text{ \AA}$. A coordenação dos grupos 1-metilimidazolilo, no material **17**, permite a observação das reflexões características nas mesmas posições, demonstrando que a simetria hexagonal de longo alcance do hospede mesoporoso foi preservada (Figura 5.10). A atenuação da intensidade dos picos, resulta provavelmente da presença de resíduos orgânicos nos canais, devido à redução do contraste da radiação entre a rede de sílica e o complexo imobilizado³².

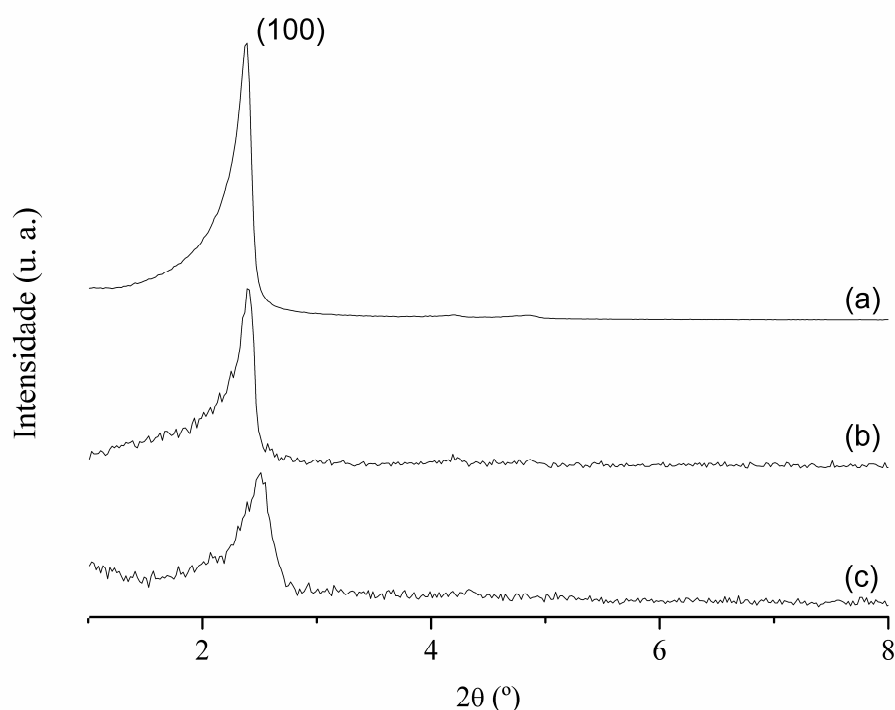
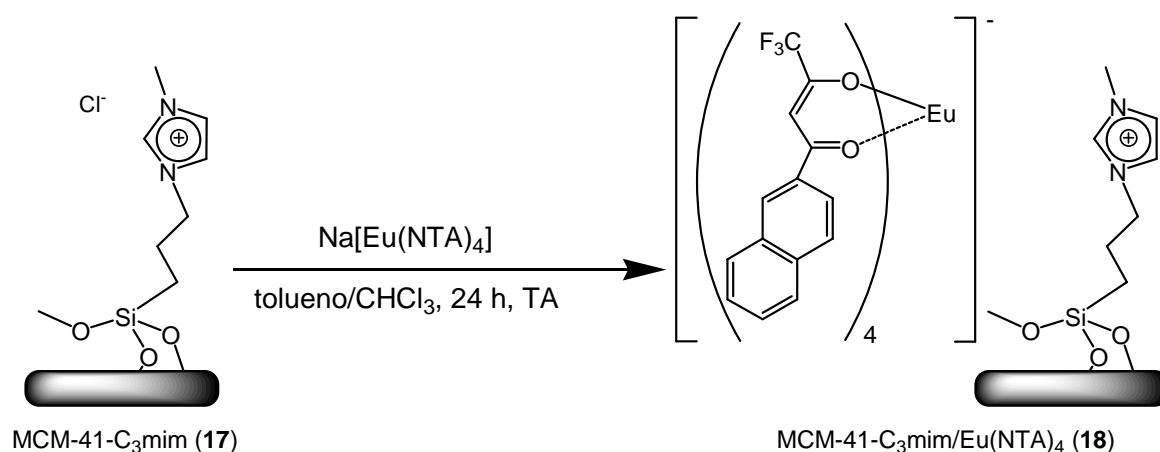


Figura 5.10. Difractogramas de raios-X de pós dos materiais MCM-41-Clpropilo (**16**) (a), MCM-41-C₃mim (**17**) (b) e MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (**18**) (c).

O complexo de tetraquis(β -dicetonato) foi imobilizado no material **17**, por adição de uma solução de $\text{Na}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ em CHCl_3 a uma suspensão de **17** em tolueno, originando o material MCM-41- $\text{C}_3\text{mim}/\text{Eu}(\text{NTA})_4$ (**18**) (Esquema 5.4). Os resultados da análise elementar indicam que **18** tem $0,1 \text{ mmol g}^{-1}$ de európio(III), correspondendo a *ca.* 9 % dos grupos imidazolilo ancorados. A curva termogravimétrica apresenta uma desidratação até aos 100 °C com uma perda de massa de 12,7 %. A decomposição das espécies orgânicas começa por volta dos 200 °C, ocorrendo vários passos de perda de massa que combinados dão uma perda de massa de 19,9 % até aos 600 °C.

Os espectros vibracionais de MCM-41- $\text{C}_3\text{mim}/\text{Eu}(\text{NTA})_4$ (**18**) são bem descritos pela soma dos espectros de MCM-41- C_3mim (**17**) e do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$. O espectro de IV é claramente dominado pelas bandas de absorção do MCM-41, mas algumas bandas do $\text{Na}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ são observadas nas regiões entre 1683 e 1291 e entre 959 e 566 cm^{-1} .



Esquema 5.4.

Quanto ao espectro de Raman (Figura 5.11), a presença do $[\text{Eu}(\text{NTA})_4]^-$ é evidenciada pela observação de uma banda forte a 3057 cm^{-1} e de diversas bandas no intervalo de 1628 a 302 cm^{-1} ; adicionalmente, as bandas do $[\text{C}_3\text{mim}]^+$ imobilizado são também observadas, mas sofreram atenuação de intensidade devido à coordenação ao európio(III), tal como foi observado no espectro do $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**).

Os difractogramas de difracção de raios-X de pós mostram que o processo de complexação provoca uma atenuação da intensidade dos picos, devido provavelmente ao aumento dos resíduos orgânicos nos canais, levando a uma redução do contraste da radiação entre a rede de sílica e o material imobilizado³² (Figura 5.10).

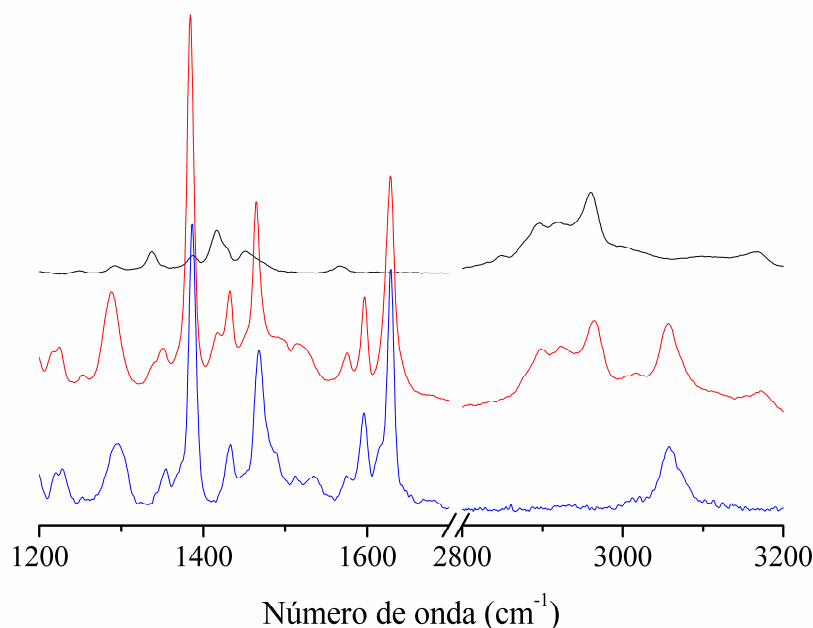


Figura 5.11. Espectros de Raman no intervalo de 3200 a 1200 cm^{-1} de MCM-41- C_3mim (**17**) (—), MCM-41- $\text{C}_3\text{mim}/\text{Eu}(\text{NTA})_4$ (**18**) (—) e $\text{Na}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (—).

Estudos de fotoluminescência dos complexos modelo e materiais suportados

Os espectros de excitação dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**), **14** e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**15a**), foram monitorizados na região da transição intra- $4f^6 \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ do európio(III) (Figura 5.12). Verifica-se que todos os espectros apresentam uma banda larga entre 260 e 450 nm (com máximos a 365, 396 e 420 nm), atribuída aos estados excitados dos ligandos, e uma série de linhas correspondentes às transições $\ ^7\text{F}_{0,1} \rightarrow \ ^5\text{D}_{1,2}$ do európio(III). Verifica-se que a energia e a largura a meia altura (fwhm) da banda larga são diferentes para cada um dos complexos, sugerindo a influência do contra-íon C^+ presente no sal $\text{C}[\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ nos meios de excitação dos níveis excitados do európio(III).

A intensidade elevada da banda larga relativamente à intensidade das linhas intra- $4f^6$, indica que a sensibilização do európio(III) via os estados excitados dos ligandos é mais eficiente que a excitação directa dos estados intra- $4f^6$ do európio(III). Comparando os espectros dos três complexos pode concluir-se que a sensibilização do európio(III) é mais eficiente para o complexo $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**).

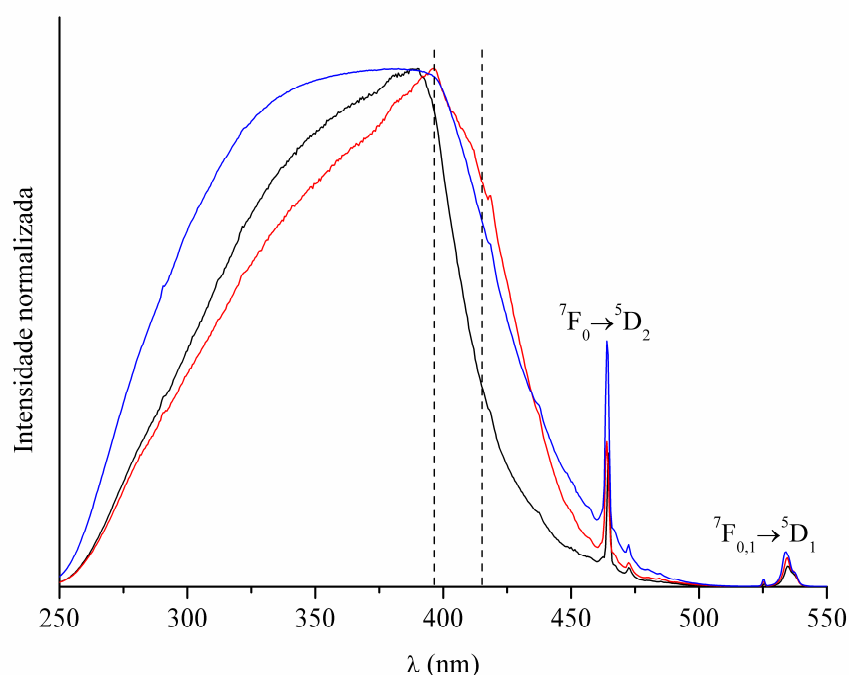


Figura 5.12. Espectros de excitação, à temperatura ambiente, dos complexos [NBu₄][Eu(NTA)₄] (**13**) (—), [C₄mim][Eu(NTA)₄] (**14**) (—) e [C₄mpy][Eu(NTA)₄] (**15a**) (—) monitorizados a 612 nm.

Os espectros de emissão dos três complexos foram obtidos por excitação directa do nível 5D_2 (a 465 nm). Todos os espectros apresentam a emissão típica do európio(III) atribuída às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$, não se verificando emissão dos ligandos no intervalo de comprimento de onda entre 280 e 450 nm (Figura 5.13).

Comparando os espectros de emissão dos três complexos, verificam-se alterações na energia, fwhm, intensidade relativa e número de componentes de Stark, indicando que a troca do contra-íão provoca alterações na simetria local do európio(III), o que é consistente com as estruturas cristalinas obtidas.

Estas diferenças foram confirmadas pela monitorização das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ com uma maior resolução a 14 K, por excitação directa dos níveis intra- $4f^6$ (5D_2 , 465 nm) (Figura 5.14). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ mostra apenas uma linha, com uma fwhm de $15,0 \pm 0,9 \text{ cm}^{-1}$ para **13**, $25,2 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ para [C₄mim][Eu(NTA)₄] (**14**) e $10,5 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ para [C₄mpy][Eu(NTA)₄] (**15a**) (Figura 5.14b). A coordenação local do európio(III), nos três complexos, é de baixa simetria e sem centro de inversão pois; (i) a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apresenta apenas uma linha, (ii) os níveis $^7F_{1,2}$ apresentam 3 e 4 componentes de Stark, respectivamente (Figura 5.14c e d), e (iii) a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é de elevada intensidade.

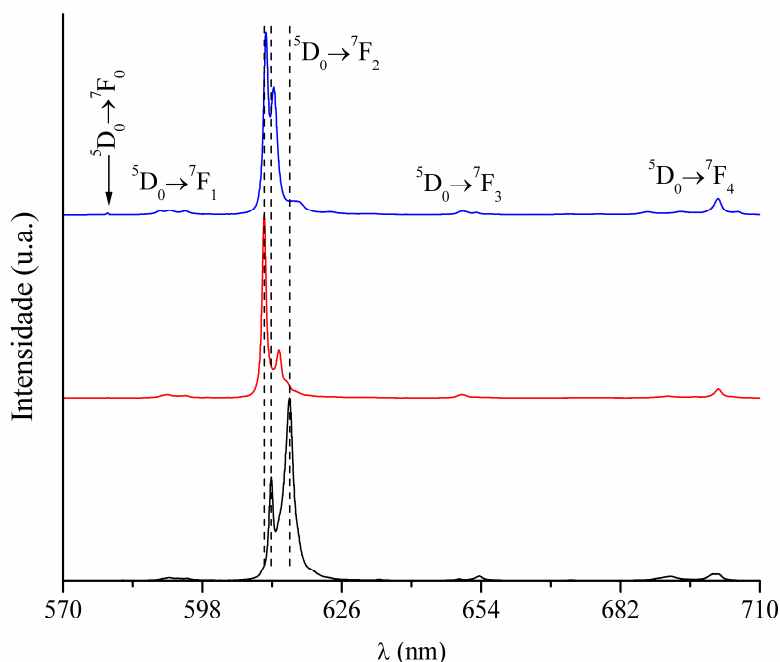


Figura 5.13. Espectros de emissão, à temperatura ambiente, dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**) (—), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) (—) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**15a**) (—) excitados a 465 nm.

Estas conclusões são consistentes com os dados de difracção de raios-X de cristal único, apontando para um grupo pontual de simetria muito baixa (C_1) para **14** e **15a**, e um ambiente octaédrico com simetria D_{2d} para **13**. Além disso, nos complexos **14** e **15a** verifica-se que a energia, a fwhm, e a intensidade relativa das linhas de emissão são quase independentes do comprimento de onda de excitação, enquanto para **13** é observado um aumento da fwhm e da intensidade relativa das componentes de Stark, sob excitação via os estados excitados dos ligandos. Assim, em **13** existe uma distribuição dos centros de európio(III) que possuem ambientes locais ligeiramente diferentes.

As curvas de decaimento dos complexos **13**, **14**, e **15a** foram monitorizadas em torno da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sob excitação directa dos níveis intra- $4f^6$ ($^5D_{2,1}$, respectivamente, 465 e 534 nm) (Figura 5.15). Todas as curvas apresentam um comportamento exponencial simples, obtendo-se tempos de vida de $0,269 \pm 0,001$ ms para $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**), $0,559 \pm 0,001$ ms para $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) e $0,693 \pm 0,001$ ms para $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**15a**).

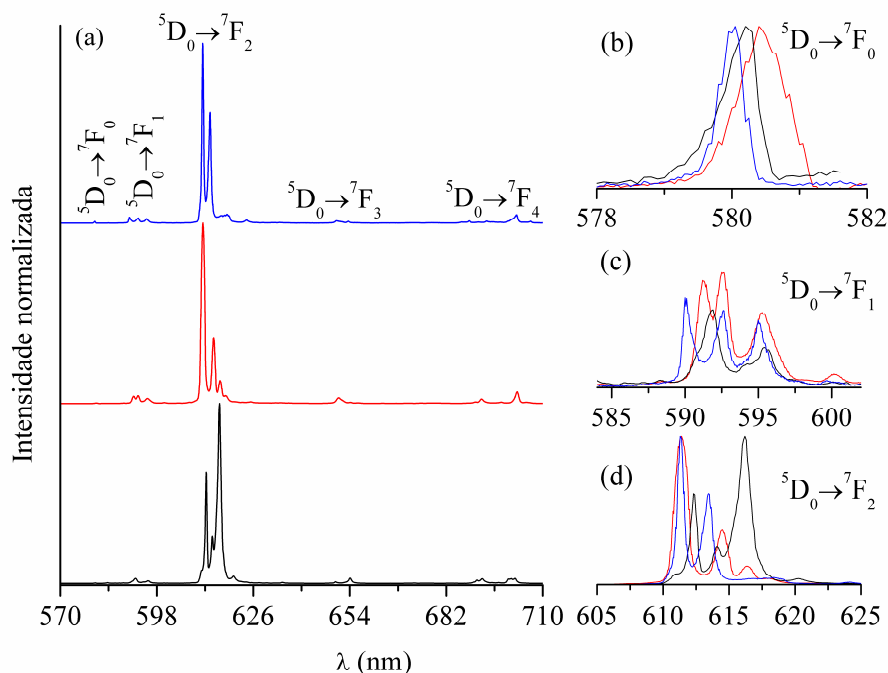


Figura 5.14. (a) Espectros de emissão dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**) (—), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) (—) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**15a**) (—), a 14 K, excitados a 465 nm. (b), (c) e (d) mostram em detalhe as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$.

Quando o complexo **13** foi excitado via os estados excitados dos ligandos, poucas alterações foram observadas nas curvas de decaimento monoexponenciais, devido à ampla distribuição de centros de európio(III), já mencionada anteriormente. Contudo, para os complexos **14** e **15a** e para tempos até *ca.* 0,80 ms, as curvas de decaimento não são exponenciais, caracterizando-se por um tempo de subida que indica a existência de um processo não radiativo de transferência de energia. Para tempos acima de *ca.* 0,80 ms, as curvas de decaimento apresentam um comportamento monoexponencial, obtendo-se tempos de vida independentes do comprimento de onda de excitação.

As características de emissão foram quantificadas pela estimativa das probabilidades de transição radiativa (k_r), e não radiativa (k_{nr}) e eficiência quântica (q) do nível $^5\text{D}_0$, com base nos espectros de emissão e nos tempos de vida do nível $^5\text{D}_0$ (Tabela 5.4)³. O complexo **13** tem os valores mais elevados de k_r e k_{nr} , obtendo-se um valor de q de 46 %. O valor de q mais elevado é encontrado para o complexo **14** (56 %) que tem o valor k_{nr} mais baixo. O complexo **15a** apesar de ter um tempo de vida do nível $^5\text{D}_0$ de 0,693 ms, tem o valor de q mais baixo devido ao baixo valor de k_r , comparativamente com os valores obtidos para os complexos **13** e **14**.

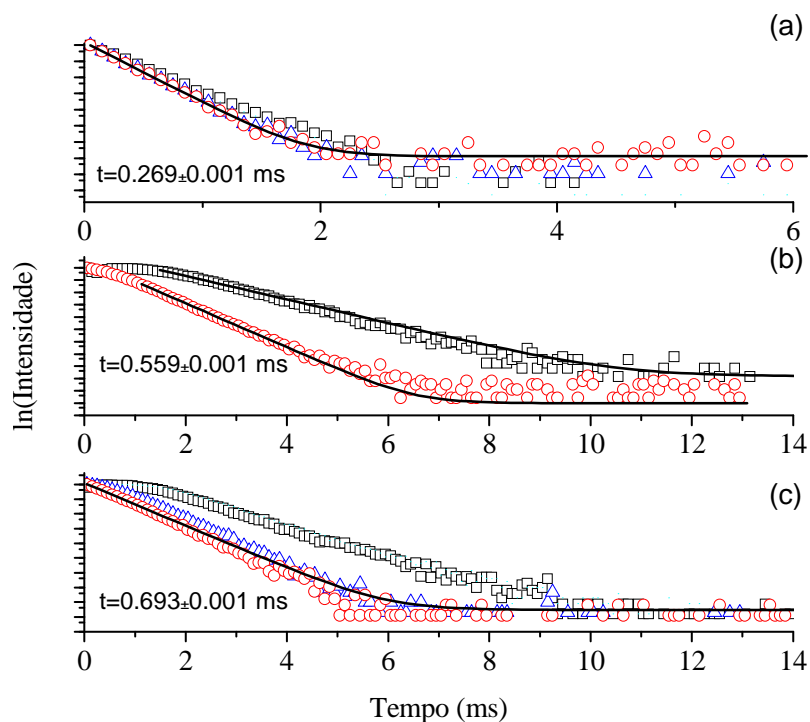


Figura 5.15. Curvas de decaimento de emissão, à temperatura ambiente, dos complexos (a) $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**), (b) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) e (c) $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**15a**), monitorizados a 612 nm, excitados a 315 (\square), 465 (\triangle) e 534 (\circ) nm. As linhas sólidas representam o ajuste a uma função exponencial simples ($R > 0,99$).

Tabela 5.4. Tempos de vida do nível $^5\text{D}_0$ (τ , ms), probabilidades de transição experimental (k_{exp} , ms^{-1}), radiativa (k_r , ms^{-1}), e não radiativa (k_{nr} , ms^{-1}) e eficiência quântica (q , %) dos complexos $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**13**), $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) e $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**15a**) a 465 nm e do material MCM-41- $\text{C}_3\text{mim}/\text{Eu}(\text{NTA})_4$ (**18**) a 320 nm.

	13	14	15a	18
τ	$0,269 \pm 0,001$	$0,559 \pm 0,001$	$0,693 \pm 0,001$	$0,626 \pm 0,001$
k_{exp}	3,717	1,789	1,443	1,597
k_r	1,719	0,994	0,558	0,716
k_{nr}	1,998	0,795	0,885	0,882
q	46	56	39	45

As características de emissão dos três complexos de európio(III) foram também quantificadas pela medida dos rendimento quântico absoluto de emissão (ϕ), a vários comprimentos de onda de excitação (Figura 5.16). Observou-se que para todos os complexos os valores de ϕ medidos por excitação via os estados excitados dos ligandos (290 e 395 nm) são mais elevados, que os valores obtidos por excitação directa dos níveis intra-4f⁶ (465 e 534 nm). Os valores de ϕ para [NBu₄][Eu(NTA)₄] (**13**) e [C₄mpy][Eu(NTA)₄] (**15a**) são aproximadamente os mesmos, obtendo-se os valores máximos entre 63-68 %, com o comprimento de onda de excitação de 290 nm. O complexo [C₄mim][Eu(NTA)₄] (**14**) tem o ϕ mais elevado com 77 %, medido no comprimento de onda de excitação de 395 nm.

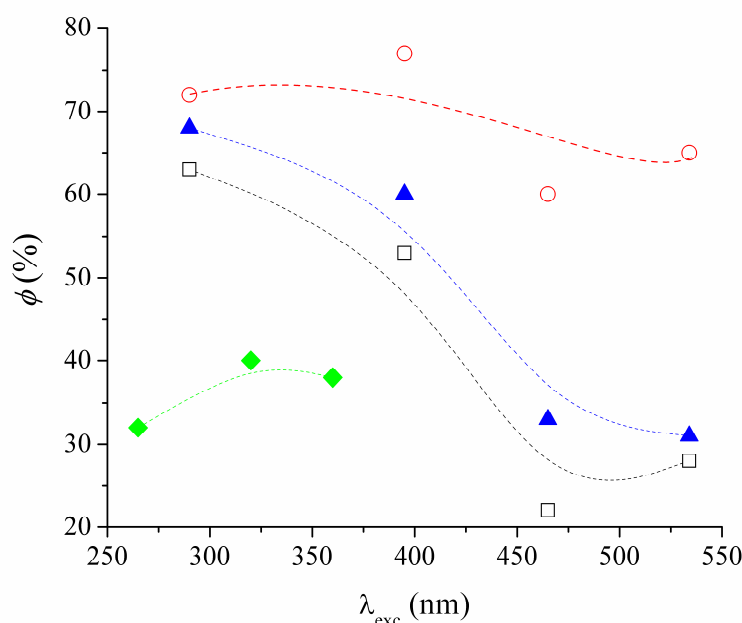


Figura 5.16. Rendimento quântico absoluto de emissão de [NBu₄][Eu(NTA)₄] (**13**) (\square), [C₄mim][Eu(NTA)₄] (**14**) (\circ), [C₄mpy][Eu(NTA)₄] (**15a**) (\blacktriangle) e MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (**18**) (\blacklozenge), a diferentes comprimentos de onda de excitação.

Os espectros de excitação (monitorizados na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) do complexo **14** foram estudados desde a temperatura ambiente até 428 K (*i.e.*, até ao ponto de fusão). Os espectros foram normalizados pela transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, devido ao carácter dipolar magnético desta transição, que pode ser utilizada como referência na comparação. À medida que a temperatura aumenta de 293 (Figura 5.12) para 403 K (Figura 5.17a), verifica-se uma diminuição gradual da intensidade relativa da componente de excitação a

365 nm (*ca.* 60 %), enquanto a componente a 415 nm aumenta (*ca.* 70 %), sendo a principal componente de excitação. Próximo da temperatura de fusão, a componente a 396 nm torna-se maioritária (como verificado no espectro de excitação à temperatura ambiente, Figura 5.12), devido a um decréscimo significativo (*ca.* 75%) da contribuição da componente a 415 nm e o espectro obtido assemelha-se ao espectro de excitação à temperatura ambiente do complexo **13** (Figura 5.12). A diminuição da intensidade relativa das linhas intra- $4f^6$ do európio(III) com o aumento da temperatura, demonstram que o processo de sensitização dos iões európio(III) se torna mais eficiente. Estes resultados sugerem que o aumento da temperatura induz alterações no tipo e força das interações π - π que envolvem os anéis naftóilo e as unidades vizinhas.

As linhas de emissão do európio(III) no complexo **14** (em particular, a transição dominante, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) foram também monitorizadas no mesmo intervalo de temperatura (Figura 5.17b). Observaram-se alterações significativas da intensidade relativa das componentes de Stark 7F_2 da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ a comprimentos de onda maiores (611-615 nm) e a temperaturas próximas do ponto de fusão. Assim, as alterações nos espectros de excitação e emissão mostram a capacidade do európio(III) funcionar como sonda local, mesmo para além da primeira esfera de coordenação.

A Figura 5.18 mostra os espectros de emissão do material MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (**18**) à temperatura ambiente e a 14 K. Comparativamente com o espectro do complexo **14** verifica-se um desvio para a zona do azul e as linhas intra- $4f^6$ desaparecem, apontando para um aumento do processo de sensitização dos iões európio(III) relativamente à excitação directa intra- $4f^6$. Um fenómeno semelhante foi observado em complexos de Eu(NTA)₄ imobilizados no MCM-41 funcionalizado com um ligando pirazolilpiridina³². Como verificado para o complexo **14**, o espectro de excitação medido a 14 K é muito semelhante ao obtido à temperatura ambiente, havendo apenas alterações na intensidade relativa das componentes de excitação.

Os espectros de emissão do material **18**, medidos a 14 K e à temperatura ambiente, apresentam as transições típicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ do európio(III), cujo número de componentes de Stark, intensidade relativa, energia e fwhm não dependem significativamente da temperatura (Figura 5.19). Em particular, pode-se referir que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com máximos a $17247,3 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$, com fwhm de $39,2 \pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$ (a 14 K) e $17246,6 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$, com fwhm de $35,7 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$ (à temperatura ambiente).

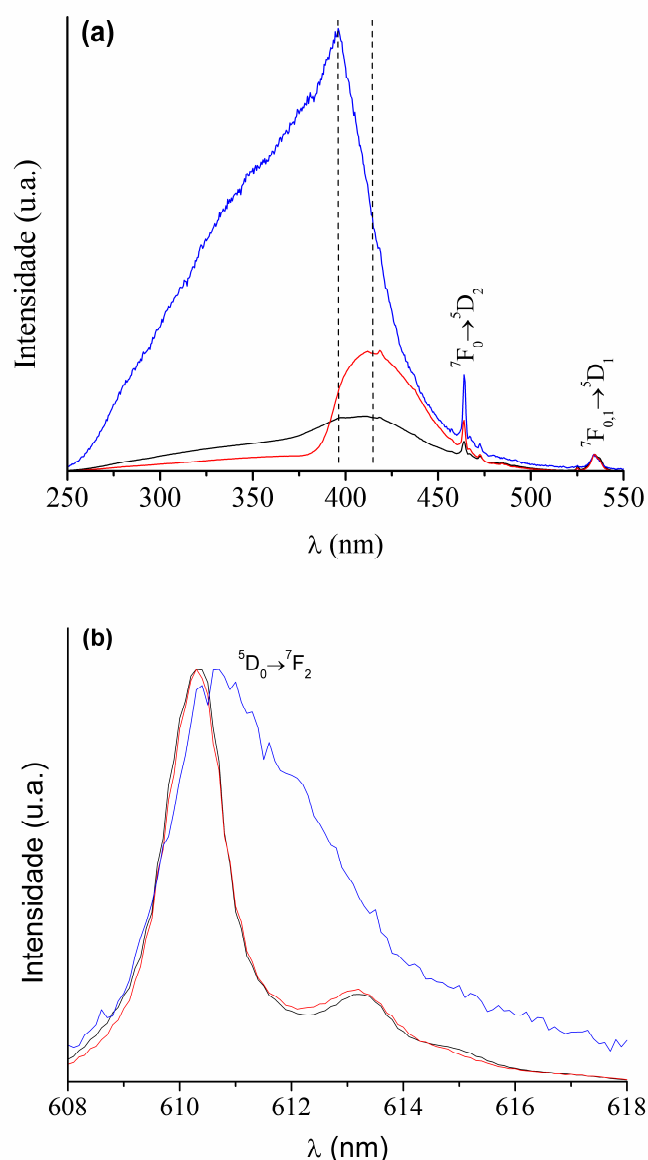


Figura 5.17. (a) Espectros de excitação do complexo $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ (**14**) monitorizados a 612 nm e (b) excitação da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a 396 nm, a 333 K (—), 403 K (—) e 428 K (—).

As curvas de decaimento foram monitorizadas na região das linhas mais intensas da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ no intervalo de temperaturas de 14 K à temperatura ambiente. À temperatura ambiente, as curvas de decaimento sob excitação a 320 nm mostram, para tempos superiores a *ca.* 0,70 ms, um tempo de subida seguido por uma função exponencial simples com um valor de tempo de vida de $0,626 \pm 0,001$ ms. As curvas de decaimento monitorizadas a 14 K, já não apresentam tempos de subida, e são bem descritas por uma função exponencial simples, obtendo-se tempos de vida de $0,562 \pm 0,002$ ms.

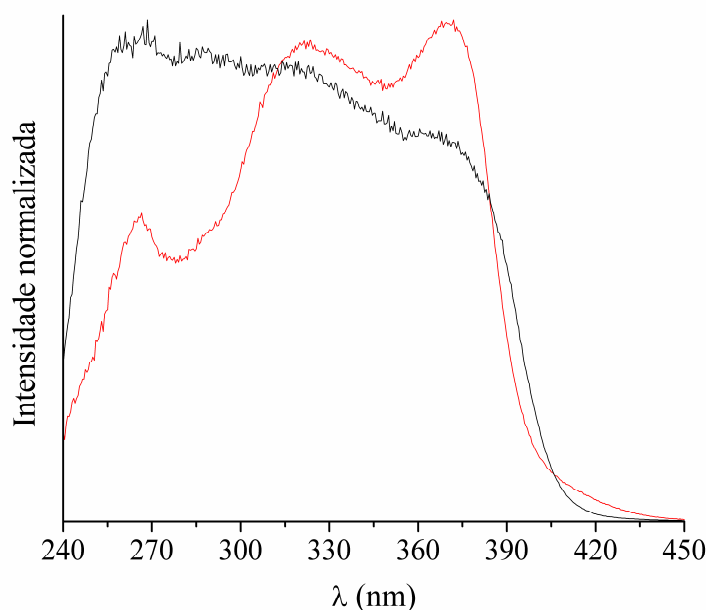


Figura 5.18. Espectros de excitação do material MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (**18**) monitorizados a 612 nm, colectados à temperatura ambiente (—) e a 14 K (—).

Existem diferenças consideráveis entre as propriedades de fotoluminescência do complexo [C₄mim][Eu(NTA)₄] (**14**) e do material MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (**18**) como, por exemplo, a energia e a fwhm da linha de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (a 14 K, $E_{00} = 17228,3 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ para **14**, $17247,3 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ para **18** e fwhm = 22 cm^{-1} para **14**, 40 cm^{-1} para **18**).

A linhas de emissão mais largas para o anião [Eu(NTA)₄]⁻ imobilizado no MCM-41 derivatizado apontam para a presença de uma maior distribuição de ambientes locais do európio(III) que possuem ambientes locais estreitamente relacionados e o desvio para o azul de E_{00} no material suportado (relativamente com o valor obtido para o complexo **14**) revela uma diminuição da covalência das ligações Eu-ligandos³⁵⁻³⁷. A energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ está relacionada com efeito nefelauxético, segundo o qual a observação do desvio para o vermelho para a diferença de energias $d-d$ e $f-f$, relativamente ao ião livre, está relacionado com o aumento do carácter covalente das ligações Eu-ligandos^{36,37} (e o concomitante decréscimo dos valores de integrais de Slater e do parâmetro de acoplamento spin-órbita³⁸). O desvio para o azul pode resultar da interacção com o hóspede mesoporoso. Um desvio semelhante foi observado em nanocompósitos de sílica dopados com európio(III), tendo-se sugerido que o complexo no nanocompósito estava ligado à sílica na superfície via os grupos silanol³⁹.

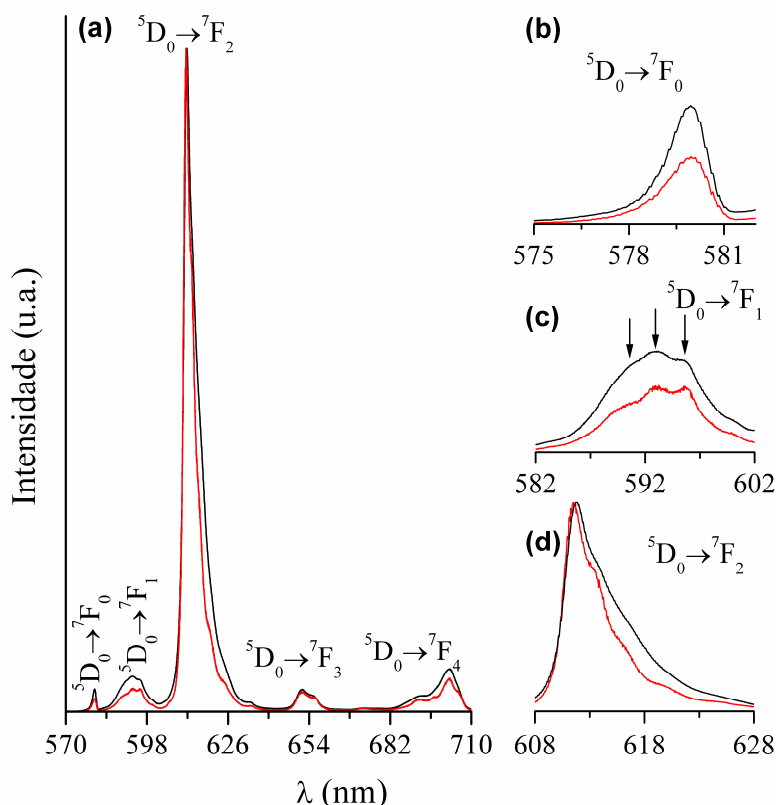


Figura 5.19. (a) Espectros de excitação do material MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (**18**) monitorizados a 370 nm, colectados à temperatura ambiente (—) e a 14 K (—). (b), (c) e (d) mostram em detalhe as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$.

As características de emissão do material MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (**18**) foram quantificadas pela estimativa dos parâmetros k_r , k_{nr} , q e ϕ (Tabela 5.4 e Figura 5.16). Na literatura facilmente se encontram estudos sobre as características de emissão de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos mesoestruturados dopados com lantanídeos; por outro lado, as medidas dos rendimentos quânticos, são escassas^{3,34,40}. Os valores de q e ϕ do material **18** são bastante próximos, o que revela uma população eficiente do nível excitado 5D_0 . Contudo, estes valores são os mais elevados já reportados para sílicas mesoporosas ordenadas dopadas com lantanídeos. O material suportado apresenta valores de q e ϕ mais baixos e um valor de k_{nr} relativamente elevado, comparativamente com o complexo [C₄mim][Eu(NTA)₄] (**14**), o que sugere a presença de canais não radiativos mais eficientes no material relativamente aos encontrados no complexo isolado. Um efeito semelhante foi já observado no MCM-41 imobilizados com complexos de európio(III)^{32,34} e noutros híbridos orgânicos-inorgânicos^{3,41}.

Conclusões

No presente trabalho, verificou-se que o contra-íão C^+ : $[NBu_4]^+$, $[C_4mim]^+$ ou $[C_4mpy]^+$, presente no sal $C[Eu(NTA)_4]$, tem uma forte influência na estrutura do anião (observada pelos estudos de raios-X de cristal único) e nas propriedades ópticas das amostras. As capacidades de sensibilização do európio(III) podem ser aplicadas para monitorar a fase de transição do sal com $C = [C_4mim]^+$, em particular nas interações π - π que envolvem os anéis naftoilo e as unidades vizinhas.

Sob excitação via os ligandos, os rendimentos de emissão absoluta obtidos variam entre 53 e 77 %, sendo comparáveis com os valores reportados na literatura, para complexos ternários do tipo $Eu(\beta\text{-dicet})_3L_n$ (*e.g.*, $\phi = 75\%$ ⁴², para $\beta\text{-dicet} = \text{NTA}$, $L = \text{DMSO}$, $n = 2$).

Ainda que os complexos de tetraquis(β -dicetonato) tenham, normalmente, valores de intensidades de luminescência muito superiores aos complexos tris, têm a desvantagem de serem complexos iónicos, o que pode ser problemático quando são aplicados em electroluminescência. Contudo, com a escolha apropriada do catião, estes complexos podem ser utilizados em cristais de líquidos iónicos⁹, derivados de sol-gel^{10,11}, e filmes de Langmuir-Blodgett¹, bem como díodos emissores baseados em filmes poliméricos dopados^{1,43}.

Através da funcionalização da sílica mesoporosa, MCM-41, com grupos 1-propil-3-metilimidazolilo e usando o método da troca iónica, foi possível imobilizar um complexo análogo do $[C_4mim][Eu(NTA)_4]$. Este é um processo novo para a incorporação de complexos tetraquis aniónicos em hóspedes de sílica mesoporosa, uma vez que o único método reportado na literatura, consiste em interações de hidrogénio entre os complexos $C[Eu(TTA)_4]$ e a superfície modificada do MCM-41⁴⁴.

Comparativamente com o $[C_4mim][Eu(NTA)_4]$, as características fotoluminescentes do complexo de tetraquis suportado apontam para uma maior distribuição de ambientes locais de európio(III) estreitamente relacionados e para uma alteração na primeira esfera de coordenação do európio(III) para um ambiente menos covalente, indicando uma interacção efectiva hóspede-európio(III). Ainda que o espectro de excitação indique um aumento do processo de sensibilização dos iões európio(III), relativamente à excitação directa do metal, o rendimento quântico absoluto sob excitação via os ligandos foi menor que o valor mais elevado encontrado para o $[C_4mim][Eu(NTA)_4]$, o que se deve, provavelmente, à presença

de canais não radiativos mais eficientes no material suportado. Contudo, é de sublinhar que apesar da importância dos processos não radiativos, o rendimento quântico medido para o material MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (**18**) é o mais elevado alguma vez reportado para sílicas mesoporosas ordenadas dopadas com lantanídeos. Os resultados poderão ser melhorados pela passivação dos grupos residuais de silanol e/ou pelo uso de outros catiões orgânicos.

BIBLIOGRAFIA

1. K. Binnemans, J. C. B. K.A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amesterdão, 35 (2005) 107.
2. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva, *Coordination Chemistry Reviews*, 196 (2000) 165.
3. L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Advanced Materials*, In Press (2009).
4. J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chemical Society Reviews*, 34 (2005) 1048.
5. S. Lis, M. Elbanowski, B. Makowska, Z. Hnatejko, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 150 (2002) 233.
6. A. Mech, M. Karbowiak, C. Görrler-Walrand, R. J. Van Deun, *Journal of Alloys and Compounds*, 451 (2008) 215.
7. K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, *Chemical Physics Letters*, 395 (2004) 306.
8. P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. V. Deun, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, K. Binnemans, *Chemical Communications*, (2005) 4354.
9. K. Goossens, P. Nockemann, K. Driesen, B. Goderis, C. Görrler-Walrand, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, E. Pouzet, K. Binnemans, T. Cardinaels, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 157.
10. K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, J. L. Bideau, A. Vioux, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 5711.
11. K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, L. Viau, J. Le Bideau, A. Vioux, *Dalton Transactions*, (2009) 298.

12. P. P. Lima, R. A. Sá Ferreira, R. O. Freire, F. A. Almeida Paz, L. S. Fu, S. Alves, L. D. Carlos, O. L. Malta, *Chemphyschem*, 7 (2006) 735.
13. J. A. Fernandes, S. S. Braga, M. Pillinger, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Polyhedron*, 25 (2006) 1471.
14. J. A. Fernandes, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Journal of Luminescence*, 113 (2005) 50.
15. J. B. Yu, H. J. Zhang, L. S. Fu, R. P. Deng, L. Zhou, H. R. Li, F. Y. Liu, H. L. Fu, *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (2003) 852.
16. L. C. Thompson, F. W. Atchison, V. G. Young, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277 (1998) 765.
17. F. R. Shen, M. H. Xie, J. P. Hu, S. A. Wang, X. Y. Huang, *Polyhedron*, 15 (1996) 1151.
18. F. R. Shen, J. P. Hu, M. H. Xie, S. W. Wang, X. Y. Huang, *Journal of Organometallic Chemistry*, 485 (1995) C6.
19. C. M. Dearie, R. M. Dyson, T. W. Hambley, G. A. Lawrance, M. Maeder, G. A. Tannock, *Australian Journal of Chemistry*, 46 (1993) 577.
20. C. R. de Silva, J. R. Maeyer, A. Dawson, Z. P. Zheng, *Polyhedron*, 26 (2007) 1229.
21. Y. T. Yang, K. Driesen, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 3698.
22. S. L. Ma, C. M. Qi, Q. L. Guo, M. X. Zhao, *Journal of Molecular Structure*, 738 (2005) 99.
23. N. M. Shavaleev, L. P. Moorcraft, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward, *Chemistry-A European Journal*, 9 (2003) 5283.
24. S. L. Ma, W. X. Zhu, G. H. Huang, D. Q. Yuan, X. Yan, *Journal of Molecular Structure*, 646 (2003) 89.
25. H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas, G. F. de Sa, N. K. Ito, L. C. Thompson, *Inorganic Chemistry*, 37 (1998) 3542.
26. L. VanMeervelt, A. Froyen, W. Dolieslager, C. WalrandGorller, I. Drisque, G. S. D. King, S. Maes, A. T. H. Lenstra, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges*, 105 (1996) 377.
27. J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B. J. Deelman, G. van Koten, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2003) 2798.

28. O. Stenzel, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (2002) 1132.
29. M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. H. Siddiqui, A. Steiner, N. Winterton, *Inorganic Chemistry*, 38 (1999) 5637.
30. C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, A. C. Fernandes, C. C. Romão, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 1735.
31. T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chemical Communications*, (2005) 2506.
32. S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 5077.
33. S. M. Bruno, A. C. Coelho, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, M. Pillinger, A. A. Valente, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2008) 3786.
34. S. M. Bruno, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113 (2008) 453.
35. S. T. Frey, W. D. Horrocks, *Inorganica Chimica Acta*, 229 (1995) 383.
36. L. D. Carlos, O. L. Malta, R. Q. Albuquerque, *Chemical Physics Letters*, 415 (2005) 238.
37. O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chemical Physics*, 282 (2002) 21.
38. L. D. Carlos, A. L. L. Videira, *The Journal of Chemical Physics*, 101 (1994) 8827.
39. P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, V. Félix, M. G. B. Drew, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 100.
40. D. Zhao, S. J. Seo, B. S. Bae, *Advanced Materials*, 19 (2007) 3473.
41. M. Fernandes, S. S. Nobre, M. C. Gonçalves, A. Charas, J. Morgado, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, *Journal of Materials Chemistry*, *In Press*.
42. L. D. Carlos, C. de Mello Donegá, R. Q. Albuquerque, S. Alves, J. F. S. Menezes, O. L. Malta, *Molecular Physics*, 101 (2003) 1037.
43. G. Yu, Y. Liu, X. Wu, D. Zhu, H. Li, L. Jin, M. Wang, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 2537.
44. Q. H. Xu, L. S. Li, X. S. Liu, R. Xu, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 549.

Capítulo VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente dissertação consistiu em estudos estruturais de novos complexos de lantanídeos com o β -dicetonato, NTA, imobilizados ou não em sílica mesoporosa, MCM-41, por diferentes métodos. Os estudos incidiram essencialmente em complexos de tris e tetraquis(β -dicetonato).

Os lantanídeos, devido às suas propriedades luminescentes, têm aplicações em diversas áreas para além da luminescência e, por conseguinte, os seus complexos de tris e tetraquis(β -dicetonato) mantêm a mesma tendência, como referido no Capítulo I. Em particular nas aplicações em electroluminescência, a fotoestabilidade destes complexos precisa de ser melhorada de forma a que não ocorra degradação térmica resultante da passagem de corrente eléctrica. Nesta área a imobilização destes em MCM-41 é uma forte aposta, pois trata-se de um material mesoporoso, com elevada estabilidade térmica que poderá “proteger” os complexos da degradação térmica e deverá permitir manter as suas características fotoluminescentes, quantificadas de um modo geral, pelo tempo de vida do nível 5D_0 e rendimento quântico absoluto de emissão.

Nos estudos de fotoluminescência apresentados nesta dissertação, verificou-se que a imobilização dos complexos estudados em MCM-41 provoca um aumento da estabilidade térmica e da sensitização dos iões de európio(III), relativamente aos complexos não imobilizados, verificando-se contudo um decréscimo da eficiência quântica de emissão, devido à presença de canais não radiativos.

Nos complexos imobilizados no MCM-41 por ancoragem à superfície, verificou-se que a variação da quantidade de európio(III) nos materiais, provoca um aumento da intensidade das bandas das espécies imobilizadas com a quantidade de európio(III); nos espectros vibracionais e nos espectros de emissão, provoca apenas alterações nas intensidades das componentes de excitação.

Nos complexos imobilizados no MCM-41 por impregnação directa, dado as interacções hóspede-hospedeiro serem fracas, algum pypzacetato foi extraído para a solução durante a imobilização dos complexos de európio(III). Contudo, verificou-se que as interacções hóspede-hospedeiro afectam as propriedades de emissão do complexo por distorção da geometria de coordenação, tendo um efeito benéfico no processo de sensitização, mas diminuindo a eficiência quântica de emissão devido à presença de canais não radiativos.

No estudo do efeito de troca do ligando nos complexos de tris(β -dicetonato) assimétricos imobilizados no MCM-41, através dos estudos de fotoluminescência

verificou-se que ocorre um aumento do tempo de vida 5D_0 (de 0,28 para 0,31-0,34 ms) e da eficiência quântica medida à temperatura ambiente (de 25 para 28-30 %), levando a uma diminuição do rendimento quântico absoluto de emissão de 12 para 7 %, o que indica a presença de canais não radiativos adicionais.

No estudo com os complexos de tetraquis(β -dicetonato), $C[Eu(NTA)_4]$, obtiveram-se rendimentos de emissão absoluta entre 53 e 77 %, sob excitação via os ligandos, que são comparáveis com os valores reportados na literatura para tris(β -dicetonato). Para o complexo $[C_4mim][Eu(NTA)_4]$ imobilizado no MCM-41, o rendimento quântico medido é o mais elevado alguma vez reportado para sílicas mesoporosas ordenadas dopadas com lantanídeos. Reportou-se ainda um novo processo para a incorporação de complexos tetraquis(β -dicetonato) aniônicos em hóspedes de sílica mesoporosa, através da funcionalização da superfície com grupos 1-propil-3-metilimidazolilo, usando de seguida o método da troca iónica, que promove ligações covalentes entre os complexos e a superfície.

Trabalhos futuros podem ser orientados de forma a melhorar os resultados aqui obtidos, explorando a utilização de novos materiais como suporte, com volume e tamanho de poro maiores e usar outras técnicas de ancoragem, como a imobilização directa ou por organossilicas periódicas mesoporosas (PMOs), de forma a evitar a extracção dos ligandos para a solução durante o tratamento do material. A passivação dos grupos residuais de silanol, presentes na superfície do material, pelo uso de outros catiões orgânicos, poderá melhorar alguns dos resultados aqui obtidos e possivelmente explorar a presença de canais não radiativos. Pode ainda ser explorado o uso de novos ligandos e novos β -dicetonatos.

Capítulo VII

PARTE EXPERIMENTAL

ÍNDICE

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	162
Linha de vácuo/azoto.....	162
Secagem de solventes.....	162
MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	163
Análise elementar	163
Análise termogravimétrica (TGA)	163
Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	163
Espectroscopias vibracionais	164
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	165
RMN de líquidos (^1H e ^{13}C)	165
RMN de estado sólido (^{13}C e ^{29}Si).....	166
Isotérmicas de equilíbrio de adsorção e dessorção dos materiais	168
Difracção de raios-X de pós (DRX)	170
Difracção de raios-X de cristal único	170
Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)	171
Espectroscopia de fotoluminescência.....	171
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS E MATERIAIS	174
$\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu} (1\text{a}), \text{Gd}(1\text{b})\}$	174
$\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato}) (1\text{a})$	175
$\text{Gd}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato}) (1\text{b})$	175
Difracção de raios-X de cristal único do complexo $\text{Gd}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ (1b)	175
MCM-41	174
MCM-41-PP	176
MCM-41-PP/ $\text{Ln}(\text{NTA})_3$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu} (2\text{a e } 3\text{a}), \text{Gd} (2\text{b e } 3\text{b})\}$	177
MCM-41-PP/ $\text{Eu}(\text{NTA})_3 (2\text{a})$	178
MCM-41-PP/ $\text{Gd}(\text{NTA})_3 (2\text{b})$	178
MCM-41-PP/ $\text{Eu}(\text{NTA})_3 (3\text{a})$	178
MCM-41-PP/ $\text{Gd}(\text{NTA})_3 (3\text{b})$	178
$\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzH})$ $\{\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu} (4\text{a}), \text{Gd} (4\text{b})\}$	178

Eu(NTA) ₃ (pypzH) (4a).....	179
Gd(NTA) ₃ (pypzH) (4b).....	179
pypzacetato-MCM-41 (5).....	179
Ln/pypzacetato-MCM-41 {Ln(III) = Eu (6a), Gd (6b)}.....	180
Eu/pypzacetato-MCM-41 (6a)	180
Gd/pypzacetato-MCM-41 (6b).....	180
Eu(NTA) ₃ (py) ₂ (7).....	180
Eu(NTA) ₃ (MPSO) ₂ (8)	181
3-trietoxissililpropilo 4-piridilacetamida (TESPIR) (9').....	180
MCM-41-PIR (9)	182
Ln(NTA) ₃ (H ₂ O)(MCM-41-PIR) {Ln(III) = Eu (10a), Gd (10b)}	182
Eu(NTA) ₃ (H ₂ O)(MCM-41-PIR) (10a)	182
Gd(NTA) ₃ (H ₂ O)(MCM-41-PIR) (10b).....	182
Ln(NTA) ₃ (py)(MCM-41-PIR) {Ln(III) = Eu (11a), Gd (11b)}.....	183
Eu(NTA) ₃ (py)(MCM-41-PIR) (11a).....	183
Gd(NTA) ₃ (py)(MCM-41-PIR) (11b)	183
Ln(NTA) ₃ (MPSO)(MCM-41-PIR) {Ln(III) = Eu (12a), Gd (12b)}	183
Eu(NTA) ₃ (MPSO)(MCM-41-PIR) (12a).....	183
Gd(NTA) ₃ (MPSO)(MCM-41-PIR) (12b)	183
[NBu ₄][Eu(NTA) ₄] (13)	184
[C ₄ mim][Eu(NTA) ₄] (14).....	184
[C ₄ mpy][Eu(NTA) ₄] (15a).....	185
[C ₄ mim][Gd(NTA) ₄] (15b)	186
Difracção de raios-X de cristal único dos complexos [NBu ₄][Eu(NTA) ₄] (13), [C ₄ mim][Eu(NTA) ₄] (14) e [C ₄ mpy][Gd(NTA) ₄] (15b).	186
MCM-41 funcionalizado com grupos cloropropilssililo (MCM-41-Clpropilo) (16)	187
MCM-41-C ₃ mim (17)	189
C ₃ mim-trimetoxissilano (17')	189
MCM-41-C ₃ mim/Eu(NTA) ₄ (18).....	189
Bibliografia.....	190

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Alguns dos compostos sintetizados neste trabalho são sensíveis ao ar, pelo que foram manuseados em atmosfera de gás inerte (azoto industrial, fornecido pela empresa Air Liquide), recorrendo a técnicas de linha de vácuo/azoto (Figura 7.1) e de sistemas tipo Schlenk.

Linha de vácuo/azoto

A linha de vácuo/azoto é constituída por uma coluna em vidro com conexões à garrafa de azoto e à bomba de vácuo. A conexão com a bomba de vácuo possui uma *trap* que está mergulhada num banho de azoto líquido, para condensar os gases antes que estes cheguem à bomba.



Figura 7.1. Exemplo de linha de vácuo/azoto utilizada nos trabalhos descritos nesta tese.

Secagem de solventes

Os solventes foram secos por procedimentos normalizados (clorofórmio e diclorometano com CaH_2 ; THF, tolueno e *n*-hexano com Na/benzofenona), destilados e armazenados com peneiros moleculares de 3 Å, sob atmosfera de azoto. Os peneiros moleculares são previamente secos durante 5 horas a 130 °C sob vácuo.

MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Análise elementar

As análises elementares de C, H e N foram realizadas no ITQB (Instituto de Tecnologia Química e Biológica), Oeiras, Portugal (por C. Almeida) e no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (por M. F. Lucas e M. Marques). As análises de európio(III) e gadolínio(III) foram realizadas por ICP-AES (Plasma Acoplado Indutivamente – Espectroscopia de Emissão Atómica) no laboratório central de análises, Universidade de Aveiro (por E. Soares).

Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é um método com um vasto campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais. É composto por um forno tubular de aquecimento eléctrico com amplitude até 1500°C, uma balança de alta resolução, uma unidade de condicionamento da atmosfera e um sistema computadorizado de colecta e tratamento de dados. A termogravimetria informa sobre a estabilidade térmica do material, podendo identificar-se também a decomposição do ligando ou de complexos imobilizados no material.

Os estudos de termogravimetria foram realizados usando um sistema de termobalança Shimadzu TGA-50. As análises realizadas consistiram no aquecimento das amostras a 5 °C min⁻¹ até à temperatura de 800 °C ao ar. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (por C. Azevedo).

Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Esta técnica é utilizada para a análise térmica de materiais e baseia-se na medida do fluxo de calor entre uma amostra e uma referência em função da temperatura, sendo para tal ambas submetidas a um programa de temperatura controlado. Esta técnica permite a detecção de processos endo ou exotérmicos através da análise das curvas de calorimetria diferencial de varrimento das amostras (Figura 7.2). Durante o processo de aquecimento podem ser identificadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_f) e de cristalização (T_c).

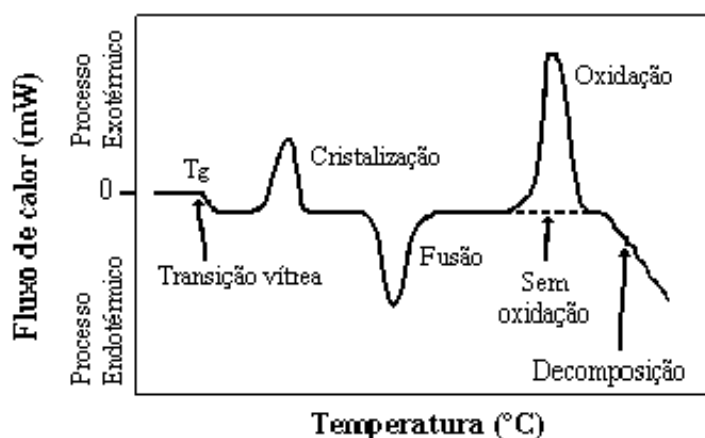


Figura 7.2. Curva típica de calorimetria diferencial de varrimento.

Os estudos de DSC foram realizados ao ar usando um Shimadzu DSC-50 com aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (por C. Azevedo).

Espectroscopias vibracionais

As espectroscopias vibracionais permitem obter informações sobre os osciladores presentes num dado sistema e as alterações que sofrem devido a factores geométricos e electrónicos. Desta forma, através das espectroscopias vibracionais é possível observar a presença de grupos funcionais, acompanhar a quebra e a formação de ligações após reacções químicas, e detectar alterações nas interacções intermoleculares.

As duas principais técnicas de espectroscopia vibracional são a espectroscopia de absorção no infravermelho (comummente designada por IV) e a espectroscopia de difusão de Raman. Por se basearem em fenómenos físicos distintos estes métodos fornecem frequentemente informações complementares. Na espectroscopia de IV, a amostra é irradiada com radiação de diferentes comprimentos de onda, e a radiação é absorvida pelos modos vibracionais que provocam a variação do momento dipolar da molécula ou fragmento. No caso da espectroscopia de Raman, utiliza-se uma radiação incidente monocromática (laser) e o espectro observado é o resultado das colisões inelásticas dos fótons com os osciladores. A intensidade da interacção é, neste caso, dependente da variação de polarizabilidade durante as vibrações.

Os espectros de infravermelho foram registados com um espectrómetro Unicam Mattson Mod 7000 com transformada de Fourier, à temperatura ambiente, com uma resolução de 2 cm^{-1} no intervalo de frequências de 4000 a 200 cm^{-1} . Usou-se uma dispersão em KBr que foi compactada numa prensa manual para amostras sólidas, pastilhas de KBr como suporte para amostras em solução e FTIV-ATR para amostras de óleos. O número de varrimentos foi seleccionado de acordo com a amostra e o suporte da experiência. As bandas são indicadas em número de onda (ν , cm^{-1}) com as seguintes intensidades: vs-muito forte, s-forte, m-média, w-fraca, sh-ombro.

Os espectros de Raman foram registados num espectrómetro Brüker RFS100/S, com transformada de Fourier (laser Nd:YAG, excitação de 1064 nm , InGaAs detector), à temperatura ambiente, com uma resolução de 2 cm^{-1} no intervalo de frequências de 4000 a 50 cm^{-1} . A potência de excitação e o número de varrimentos foram seleccionados conforme a amostra em estudo. As bandas são indicadas em número de onda (ν , cm^{-1}) com as seguintes intensidades: vs-muito forte, s-forte, m-média, w-fraca, sh-ombro.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica de caracterização que pode ser utilizada para estudar amostras de núcleos que apresentem momentos de spin, permitindo avaliar os diferentes ambientes químicos do núcleo.

RMN de líquidos (^1H e ^{13}C)

Os núcleos ^1H e ^{13}C possuem momento de spin $I^{1/2}$. A aplicação de um campo magnético externo, provoca o alinhamento de forma paralela ou anti-paralela dos momentos de spin, face ao campo externo. Os núcleos podem estar mais ou menos protegidos do campo aplicado, resultando transições de spin a frequências diferentes.

Uma vez que a amostra é sensível à presença de prótons, deve utilizar-se um solvente que contenha isótopos de hidrogénio em vez deste. Pode recorrer-se ao deutério (D), porque tem momento magnético mais pequeno que o próton, absorve em campo mais alto e, por isso, não deixa qualquer registo na análise de ressonância magnética nuclear.

No espectro de RMN de ^1H , a intensidade do sinal é proporcional ao número de prótons que representa e a multiplicidade do sinal (s-singuleto, d-duplete, t-triplete, q-quarteto e m-multiplete) corresponde ao número de prótons existentes na vizinhança.

No espectro de RMN de ^{13}C , a intensidade do sinal não é normalmente proporcional ao número de carbonos que representa e o sinal é sempre um singuleto por cada carbono não equivalente, isto é, com diferente vizinhança.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registados num espectrómetro Brüker Avance CXP-300, à temperatura ambiente. No Capítulo V, os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registados num espectrómetro Brüker Avance 500 Cryo (da Universidade de Cambridge). Os desvios químicos (δ) expressos em partes por milhão (ppm) foram medidos usando como referência o tetrametilsilano (TMS) ($\delta = 0,0$ ppm). Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (por H. Tavares).

RMN de estado sólido (^{13}C e ^{29}Si)

As linhas espectrais em amostras líquidas são, geralmente, estreitas devido a movimentos isotrópicos rápidos. No entanto, em sólidos, as linhas espectrais alargam devido a interações anisotrópicas estáticas a que os núcleos estão sujeitos. Para minimizar este efeito, existem várias técnicas que se podem usar para a realização de uma experiência de RMN de estado sólido; neste trabalho foram usadas as técnicas de MAS (rotação segundo um ângulo mágico) e o CP MAS (polarização cruzada com rotação segundo o ângulo mágico).

Na técnica de MAS, a amostra é posta a girar a alta velocidade segundo o ângulo mágico, cujo valor é $\theta = 54,74^\circ$, em relação ao campo aplicado, para o qual todas as interações se anulam. No caso de núcleos pouco abundantes, como o ^{13}C ou o ^{29}Si , o alargamento espectral é devido às interações dipolares com os prótons e as anisotropias dos desvios químicos dos próprios núcleos. Esta técnica foi apenas usada para o núcleo de ^{29}Si , sendo possível identificar as espécies Si-O, cujos desvios químicos para o silício nos materiais variam entre -70 e -120 ppm. Na superfície as espécies siliciosas (Figura 7.4) são normalmente representadas por Q^n , sendo $\text{Q}^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$, em que Q representa o silício ligado a quatro oxigénios com coordenação tetraédrica e n, que pode variar entre 0 e 4, indica o número de ligações que o átomo de silício estabelece com outros átomos de silício através de pontes de oxigénio.

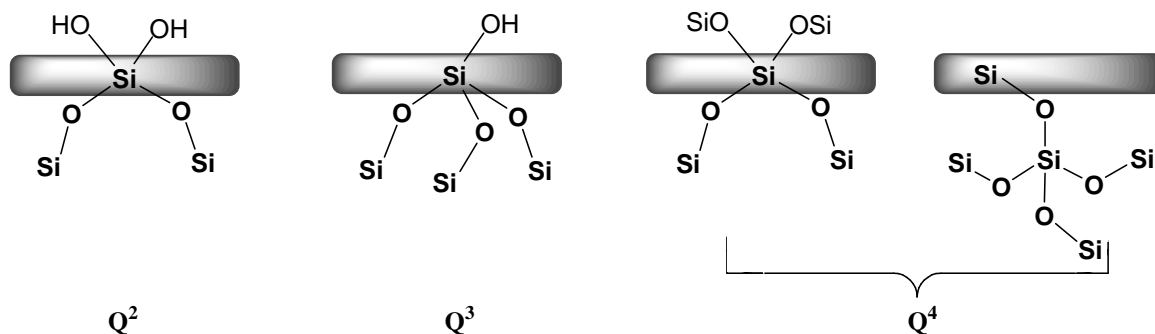


Figura 7.4. Representação esquemática dos quatro tipos de espécies siliciosas, Q², Q³ e Q⁴, respectivamente.

A técnica de CP MAS conduz a polarizações do núcleo a analisar quatro vezes superiores às obtidas por relaxação do spin de rede. Durante o tempo de contacto a magnetização dos prótons é transferida para os carbonos. Após o contacto deixam de ser irradiados e observa-se a sua relaxação, tornando-se também possível a detecção de átomos de silício com um ou mais grupos hidroxilo ligados. No caso do MCM-41 tratado com organosilanos do tipo RSi(OR')₃, onde R = grupo funcional orgânico e R' = alquilo, ou menos frequentemente clorosilanos ClSiR₃ ou silazanos HN(SiR₃)₃, alguns dos grupos hidroxilo ligados aos átomos de silício transformaram-se em grupos OR. É então possível detectar as espécies organossiliciosas presentes (Figura 7.5), representando-as por T^m = RSi(OSi)_m(OR')_{3-m}, em que T representa o silício ligado de forma tetraédrica aos oxigénios e m, que varia de 0 a 3, é o número de ligações, nos espectros de CP MAS de ²⁹Si.

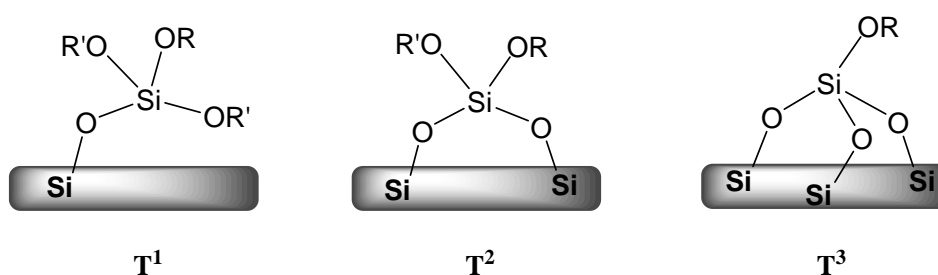


Figura 7.5. Representação esquemática dos três tipos de espécies organossiliciosas, T¹, T² e T³, respectivamente.

Espectros de ²⁹Si e ¹³C de RMN do estado sólido foram registados a 79,49 MHz e 125,76 MHz respectivamente, em espectrómetros Brüker Avance 400/500, à temperatura ambiente. Os espectros de ²⁹Si MAS foram realizados com pulsos de 40°, frequência de

rotação 5,0-5,5 kHz e com intervalos de tempo de 60 s entre cada ciclo. Os espectros de ^{29}Si CP MAS foram registados com pulsos de 90° de $5,5 \mu\text{s}$ ^1H , com 8 ms de tempo de contacto, frequência de rotação de 5 kHz e com intervalos de tempo entre cada ciclo de 4 s. Os espectros de ^{13}C CP MAS foram registados com pulso de 90° de $3,5 \mu\text{s}$ ^1H , com 2 ms de tempo de contacto, frequência de rotação de 7-9 kHz e com intervalos de tempo entre cada ciclo de 4s. Os desvios químicos (δ) expressos em partes por milhão (ppm) foram medidos usando como referência o tetrametilsilano (TMS) ($\delta = 0,0$ ppm). Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (por P. Esculcas, P. Brandão e L. Mafra).

Isotérmicas de equilíbrio de adsorção e dessorção dos materiais

As isotérmicas de adsorção-dessorção são fundamentais para a compreensão do comportamento e da estrutura dos materiais e fornecem informações relevantes acerca da natureza dos processos de adsorção e o formato da isotérmica (Figura 7.6), que são função do tipo de porosidade do sólido. Este estudo permite verificar como foi afectada a morfologia dos materiais hospedeiros, após a introdução de espécies metálicas no interior dos seus canais.

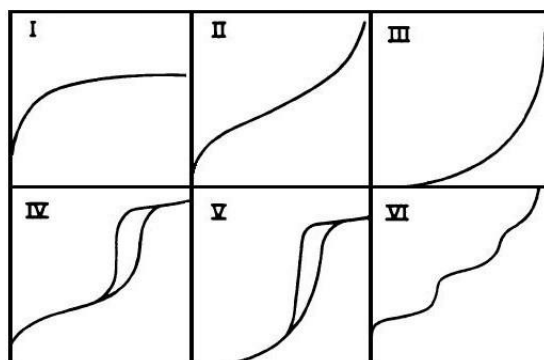


Figura 7.6. Tipos de isotérmicas de adsorção, de acordo com a classificação IUPAC¹.

Os estudos de adsorção e dessorção dos materiais são os métodos mais importantes para determinar a superfície da área e a porosidade dos materiais. As isotérmicas de adsorção dos materiais são do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC² estes estudos permitem determinar os seguintes parâmetros³:

Área de superfície específica (S_{BET}), foi determinada a partir da isotérmica de adsorção, usando o método de BET, para pressões relativas entre 0,01 e 0,1, utilizando as equações 1 e 2,

$$\frac{P}{n \times (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m \times c} + \frac{c-1}{n_m \times c} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

P_0 = pressão de saturação do adsorvido, à temperatura do ensaio;

n = número de moles de gás adsorvido por grama de sólido desgaseificado (mol g^{-1});

$\frac{P}{P_0}$ = pressão relativa;

n_m = capacidade da monocamada por grama de sólido (mol g^{-1});

c = constante experimental relacionada com a forma da isotérmica na região de validade;

Conhecendo o valor de n_m , torna-se possível determinar a área específica através da equação 2,

$$S_{BET} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = n_m \times N_0 \times a_m \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

N_0 = número de Avogadro

a_m = área ocupada por uma molécula de gás adsorvido (m^2). No caso do azoto este valor é de $16,2 \text{ \AA}^2$.

Volume total do poro (V_p), foi calculado pela equação de Gurvich (equação 3), assumindo que todos os poros estão cheios de gás condensado a pressões relativas elevadas.

$$V_p = n_{sat} \times V_M \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

n_{sat} = número de moles de gás adsorvido por grama de sólido quando $p \approx p_0$

V_m = volume molar de gás adsorvido em fase líquida (no caso de N_2 , $V_m = 34,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

Distribuição do tamanho dos poros (PSD), isto é, o volume diferencial adsorvido por tamanho diferencial de poro e por unidade de massa vs. diâmetro do poro. A PSD foi obtida a partir da curva de dessorção do gráfico experimental das isotérmicas usando o

método BJH com a equação de Kelvin modificada e a correcção da espessura estatística da película das paredes dos poros. A espessura estatística da película da parede dos poros foi calculada usando a equação de Harkins-Jura na proporção p/p_0 de 0,1 a 0,95.

As medidas de adsorção e dessorção e de azoto foram realizadas a 77 K, usando um aparelho automático de adsorção ASAP 2000 (medido por Lagran, IPN). Antes de ser analisado, o MCM-41 foi desgaseificado a 300 °C. Uma temperatura mais baixa de desgaseificação, a 140 °C, foi usada para os materiais modificados (para minimizar a destruição das funcionalizações). Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (pela Doutora Anabela Valente).

Difracção de raios-X de pós (DRX)

A DRX permite caracterizar as amostras na forma de pós soltos ou agregados de materiais finamente divididos, e é útil para determinar a cristalinidade e efectuar a análise da estrutura cristalina.

Os difractogramas de raios-X de pós foram realizados na Universidade de Aveiro num difractómetro Philips MPD X'pert usando um monocromador plano de grafite com radiação Cu-K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) filtrada por Ni, com um porta amostras plano, numa configuração óptica Bragg-Brentano (40 kV, 50 mA). As amostras foram analisadas com um passo de $0,02^\circ$ e uma velocidade de varrimento de $0,01^\circ \text{ s}^{-1}$. Estas análises foram realizadas no Laboratório Central de Análises (por R. Soares).

Difracção de raios-X de cristal único

Os cristais estudados foram colhidos manualmente do meio de cristalização e colocados num Hampton Research CryoLoop usando óleo de perfluoropoliéter FOMBLIN Y (LVAC 25/6) da Aldrich⁴ com a ajuda de um estereomicroscópio Stemi 2000 equipado com lentes Carl Zeiss. Os dados foram colectados a 180(2) K num difractómetro Brüker X8 Kappa APEX II com um dispositivo de carga acoplada (CCD de *charge-coupled device*), equipado com um monocromador de grafite e usando radiação Mo-K_α , $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) controlado pelo programa APEX2⁵ e equipado com um Oxford Cryosystems Series 700 cryostream monitorizado remotamente usando o programa de interface Cryopad⁶. As imagens foram processadas usando o programa SAINT+⁷, e os dados colectados por

absorção pelo método semi-empírico de multivarrimento implementado no SADABS⁸. As estruturas foram resolvidas usando o algoritmo de síntese de Patterson implementado no SHELXS-97^{9,10}, que permitiu a localização imediata dos centros metálicos Ln(III). Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (pelo Doutor Filipe Paz).

Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)

O espectro de absorção quantifica o número de fótons absorvidos (em unidades variáveis) em função do comprimento de onda da radiação incidente na amostra (usualmente luz branca). Os espectros de absorção UV-Vis foram registados num espectrofotómetro Jasco V-560, numa gama de comprimentos de onda de 220-850 nm e com uma velocidade de varrimento de 100 nm min⁻¹. Os espectros de reflectância difusa em amostras sólidas foram obtidos usando o MgO como referência.

Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência podem ser medidos nos modos de excitação ou emissão.

No modo de excitação obtém-se um espectro do número de fótons emitidos (em unidades variáveis) em função do comprimento de onda da radiação incidente na amostra. A radiação incidente é monocromatizada na gama de comprimentos de onda desejada¹¹, geralmente a linha intra-4f⁶ mais intensa do európio(III). O espectro de excitação é normalmente constituído por bandas largas, correspondentes aos estados dos ligandos e linhas mais estreitas, correspondentes às transições intra-4f⁶.

A análise dos espectros de excitação permite que se obtenham informações sobre:

Caminhos de excitação dos níveis excitados dos iões európio(III)

Processo de sensitização do európio(III), a intensidade relativa entre as componentes de excitação associadas aos estados excitados dos ligandos e aos níveis intra-4f⁶, indica qual o processo de excitação dominante: (i) sensibilização, se ocorre via os estados excitados dos ligandos, ou (ii) excitação directa, se ocorre via os níveis intra-4f⁶.

O espectro de emissão mostra o número de fótons emitidos (em unidades variáveis) em função dos comprimentos de onda de excitação. A excitação pode ocorrer via os estados

excitados dos ligandos, ou por excitação directa dos níveis intra-4f⁶, sendo normalmente constituído por linhas intra-4f⁶.

A análise dos espectros de emissão permite retirar informações sobre:

Tipo de ambiente, se a energia, o número de componentes de Stark e as suas intensidades relativas não dependem do comprimento de onda de excitação, é provável que os iões európio(III) ocupem, em média, o mesmo ambiente local nas amostras comparadas.

Tempo de vida experimental (τ), é estimado em função das curvas de decaimento de emissão monitorizadas em torno da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e excitadas com o comprimento de onda que maximiza a emissão do európio(III). As curvas de decaimento apresentam uma comportamento descrito por uma função exponencial simples, $I(\tau) = I_0 e^{\frac{t-t_0}{\tau}}$, onde t_0 é o atraso inicial e I_0 o valor da intensidade para $t = \tau_0$. Sendo possível determinar o valor de τ . Quando o valor de τ aumenta com a diminuição da temperatura, sugere a presença de canais não radiativos activados termicamente

Probabilidade de transição radiativa (k_r) e *não radiativa* (k_{nr}), é estimada usando as seguintes expressões,

$$\tau^{-1} = k_r + k_{nr} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$k_r = \frac{A_{0 \rightarrow 1} (\hbar \omega)_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} x \sum_J \frac{S_{0 \rightarrow J}}{(\hbar \omega)_J} \quad (\text{Eq. 5})$$

em que $A_{0 \rightarrow 1}$ é o coeficiente de Einstein da emissão espontânea entre os níveis de Stark 5D_0 e 7F_1 , $S_{0 \rightarrow J}$ ($J = 0-4$) é a intensidade integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ e $\hbar \omega_{0 \rightarrow J}$ é a energia do centro de gravidade dos níveis $^7F_{0-4}$.

Eficiência quântica (q) do nível 5D_0 , determinada a partir da expressão,

$$q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Rendimento quântico absoluto de emissão (ϕ), que corresponde à razão entre o número de fotões emitidos em relação ao número de fotões absorvidos.

Por vezes, também se medem espectros de emissão resolvidos no tempo, isto é, espectros de emissão que foram obtidos sob excitação de uma lâmpada pulsada, com a integração de cada pulso de fotões após um determinado intervalo de tempo. Estes espectros podem indicar a presença de uma estrutura fina resolvida se: (i) os três picos principais tiverem uma separação energética entre eles igual e de cerca de 1200 cm⁻¹, que

corresponde aproximadamente a uma progressão vibracional característica de emissões $\pi-\pi^*$ de moléculas aromáticas¹² e, (ii) a escala de tempo destas emissões for da ordem dos milissegundos. Se estas duas características não estiverem presentes conclui-se pela presença de diferentes estados tripleto.

Os espectros de emissão, podem também, ser medidos a baixas temperaturas, uma vez que a diminuição de temperatura permite diminuir a probabilidade de transição não radiativa, aumentando assim a razão sinal/ruído da medida o que permite identificar emissões associadas a iões európio(III) termicamente desactivados. Para além das conclusões já referidas, também se pode concluir quanto:

Distribuição dos ambientes locais, tendo em conta o valor da largura da banda a meia altura. Valores de largura da banda a meia altura maiores, é indicativo de uma maior distribuição dos ambientes locais do európio(III).

Alterações estruturais através da quantificação da energia (E_{00}) da transição não degenerada $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Uma vez que esta transição está normalmente relacionada com o grau de covalência da primeira esfera de coordenação do európio(III)¹³⁻¹⁵, o desvio para o azul das linhas E_{00} , sugere que os iões európio(III) estão num ambiente local menos covalente^{14,15}. Este pressuposto é baseado no facto de a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ estar relacionada com o chamado efeito nefelauxético (que significa expansão da nuvem, em grego), segundo o qual a observação do desvio para o vermelho para diferenças de energia $d-d$ e $f-f$, relativamente ao ião livre, está relacionado com uma diminuição dos valores dos integrais de Slater e do parâmetro de acoplamento spin-órbita¹⁴⁻¹⁷.

Os espectros de fotoluminescência (nos modos de emissão e excitação) foram medidos entre -259 e 155 °C num espectrómetro Fluorolog-3 Model FL3-2T com dupla excitação, e num espectrómetro de emissão simples TRIAX 320 acoplado a um fotomultímetro R928P, tendo-se usado o modo de aquisição frontal. Para as variações de temperatura entre 26 e 155 °C foi usado um controlador IES-RD31 e um aquecimento Kapton thermofoil da Minco, montado numa plataforma de Cu. A fonte de excitação usada foi uma lâmpada de Xenon a 450 W. A emissão foi corrigida para a resposta espectral dos monocromadores e do detector, usando o espectro de correcção típico fornecido pelo fabricante. Os espectros de excitação foram corrigidos para a distribuição espectral da intensidade da lâmpada usando um fotodíodo como detector de referência. As curvas de decaimento foram medidas entre -259 °C e a temperatura ambiente usando uma lâmpada pulsada de Xe-Hg.

Os rendimentos quânticos de emissão absoluta foram medidos à temperatura ambiente utilizando um Quantum Yield Measurement System C9920-02 da Hamamatsu com uma lâmpada de Xenon de 150 W acoplada a um monocromador para um determinado comprimento de onda, uma esfera integradora como porta amostras e um analisador multicanal para detecção do sinal. Estas análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade de Aveiro (pelo Professor Doutor Luís Dias Carlos e pela Doutora Rute Sá Ferreira).

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS E MATERIAIS

Cloreto de európio(III) hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de gadolínio(III) hexahidratado ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1-(2-naftoil)-3,3,3-trifluoroacetona (HNTA), etilo 4-piridilacetato (EPA), 3-trietoxissililpropilamina (TESPA), metilfenilsulfóxido (MPSO), 1-metilimidazolilo, (3-cloropropil)-trimetoxissilano, clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2), tolueno, etanol absoluto, éter dietílico, *n*-hexano, solventes deuterados: CDCl_3 , CD_2Cl_2 , acetona- d_6 , foram adquiridos à Aldrich e usados como adquiridos. Piridina (py, Baker), brometo de tetrabutilamónio ($[\text{NBu}_4]\text{Br}$, Merck), 1-butil-3-metilimidazolilo ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$, Merck) e 1-butil-3-metilpiridínio ($[\text{C}_4\text{mpy}]\text{BF}_4$, Merck), NaOH em pastilhas (Panreac), diglima (Fluka), tetrahydrofurano (THF, Riedel-de Haën). Foram utilizados os procedimentos descritos na literatura para sintetizar os ligandos 2-[3(5)-pirazolil]piridina (pypzH)¹⁸ e etil[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (pypzacetato)¹⁹, 3-trietoxissililpropil) [3-(2-piridil-1-pirazolil)]acetamida (PP)²⁰, os complexos $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²¹, $\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ ²² {Ln(III) = Eu, Gd} e os materiais MCM-41 e MCM-41 ancorado ao ligando PP (MCM-41-PP)^{20,23,24}.

$\text{Ln}(\text{NTA})_3(\text{pypzacetato})$ {Ln(III) = Eu (1a), Gd(1b)}. Os complexos foram sintetizados de acordo com o procedimento publicado²². Uma solução de etil [3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato (0,45 g, 1,86 mmol) em CHCl_3 (15 mL) foi adicionada a uma solução de $\text{Ln}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,71 mmol) em CHCl_3 (30 mL) à temperatura ambiente. A solução foi agitada durante 6 horas e depois levada à secura. O sólido resultante foi lavado com *n*-hexano e seco sob vácuo.

Eu(NTA)₃(pypzacetato) (1a). IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3058w, 2991w, 1757m, 1638s, 1611vs, 1593s, 1531s, 1509s, 1463m, 1434m, 1354m, 1299s, 1187s, 1134s, 1072m, 957m, 864m, 792s, 766m, 719w, 683w, 518m, 471m. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3058m, 2943w, 1624s, 1596s, 1572m, 1532m, 1511w, 1466s, 1434m, 1388vs, 1355m, 1306m, 1290m, 1219m, 1201m, 1148w, 1127w, 1074w, 1056w, 1018m, 960m, 937w, 870w, 772s, 720w, 670w, 518m, 229w, 194w.

Gd(NTA)₃(pypzacetato) (1b). IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3059w, 2991w, 1756m, 1639s, 1612vs, 1593s, 1531s, 1509s, 1464m, 1433m, 1354m, 1300s, 1198s, 1134s, 1073m, 958m, 865m, 792s, 765m, 719w, 684w, 518m, 471m. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3061m, 2945w, 1629s, 1596s, 1572m, 1532m, 1512w, 1467s, 1432m, 1387vs, 1355m, 1292m, 1219m, 1200m, 1147w, 1128w, 1074w, 1055w, 1019m, 962m, 937w, 871w, 772m, 721w, 685w, 518m, 230w, 196w.

Difracção de raios-X de cristal único do complexo Gd(NTA)₃(pypzacetato) (1b).

A estrutura cristalina foi analisada de acordo com as características experimentais descritas nos métodos de caracterização. Todos os restantes átomos que não o hidrogénio foram directamente localizados por mapas de diferenças de Fourier calculados por ciclos de refinamento pelo método dos mínimos quadrados no F^2 usando SHELXL-97^{9,10}. Com a excepção de dez átomos de carbono C(45)→C(54) que compõem o anel aromático de naftaleno substituído, todos os restantes átomos que não o hidrogénio, foram refinados usando parâmetros de deslocamento anisotrópicos. Verificou-se que este agrupamento orgânico aromático é severamente afectado por uma desordem estrutural extensa, com cada posição atómica acompanhada por uma considerável densidade electrónica que previne, *a priori*, uma modelagem estrutural efectiva. Consequentemente, este anel aromático de naftaleno substituído, foi por sua vez refinado usando restrições geométricas fortes para as distâncias de ligação C–C e C–C–C e ângulos por elas formadas (utilizando a instrução AFIX 117 no SHELXL-97^{9,10} criado especialmente para se restringir a um grupo naftaleno ideal) e assumindo parâmetros de deslocamento térmico isotrópico independentes (U_{iso}) para cada átomo de carbono. Os grupos –CF₃ terminais de todos os resíduos NTA aniónicos foram também refinados com distâncias C–F e F...F comuns, que convergiram para 1,321(1) e 2,107(1) Å, respectivamente, de forma a garantir geometria de ressonância química nestas moléculas. Os átomos de hidrogénio ligados a carbonos foram localizados

nas suas posições geométricas usando instruções de *HFIX* apropriadas em SHELXL (43 para os aromáticos e átomos de carbono conjugados pertencentes ao grupos β -dicetonato, 23 para $-\text{CH}_2-$ e 137 para o grupo metilo terminal do pypzacetato) e incluídos em ciclos de refinamento subsequentes em *riding-motion* com parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos (U_{iso}) fixados a 1,2 (para o caso das primeiras famílias de átomos de hidrogénio) ou 1,5 (para os metilos) vezes o U_{eq} para o átomo de carbono a que estão associados. O último mapa de síntese de diferenças de Fourier apresentou o pico ($2,913 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) e o lacuna ($-1,471 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) localizados a $0,60 \text{ \AA}$ do C(48) e $0,87 \text{ \AA}$ do Gd(1).

Informação acerca dos dados cristalográficos e de refinamento da estrutura encontra-se resumida na Tabela 7.1. Dados cristalográficos (excluindo factores de estrutura) para a estrutura aqui reportada foram depositados no *Cambridge Crystallographic Data Centre* como publicação suplementar nº CCDC-651560.

MCM-41. O MCM-41 foi sintetizado de acordo com os procedimentos descritos na literatura, usando um $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ como surfactante²⁵. O surfactante foi removido por calcinação a 833 K ao ar, durante 6 horas. Difractograma de raios-X de pós (*hkl em parênteses*): 2θ ($^\circ$) = 2,65 (100), 4,49 (110), 5,16 (200), 6,75 (210); $a = 2d_{100}/\sqrt{3} = 38,50 \text{ \AA}$, para os materiais no Capítulo IV, e 2,51 (100), 4,31 (110), 4,97 (200), 6,59 (210); $a = 2d_{100}/\sqrt{3} = 40,6 \text{ \AA}$, nos restantes Capítulos.

MCM-41-PP. Análise elementar obtida: C, 12,28; H, 2,23; N, 3,54%. IV (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2954\text{sh}, 1642\text{m}, 1571\text{w}, 1499\text{w}, 1465\text{w}, 1434\text{vw}, 1407\text{vw}, 1383\text{vw}, 1364\text{vw}, 1231\text{sh}, 1155\text{sh}, 1087\text{vs}, 962\text{m}, 797\text{m}, 567\text{w}, 463\text{s}$. Raman (cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3147\text{w}, 3126\text{w}, 3065\text{w}, 2979\text{w}, 2933\text{m}, 2896\text{w}, 1603\text{s}, 1572\text{m}, 1528\text{vs}, 1496\text{w}, 1446\text{m}, 1407\text{m}, 1364\text{w}, 1284\text{w}, 1239\text{w}, 1153\text{w}, 1093\text{vw}, 1051\text{w}, 1006\text{m}, 964\text{m}, 795\text{w}, 695\text{w}, 632 \text{ w}$. RMN de ^{13}C CP MAS (ppm): $\delta = 167,5$ (C=O), 150,3 ($\text{C}^3, \text{C}^7, \text{C}^{11}$), 131,6 (C^5, C^9), 120,6 ($\text{C}^8, \text{C}^{10}$), 103,9 (C^4), 58,6 (C^{16}), 54,0 (C^{12}), 41,2 (C^{13}), 21,8 (C^{14}), 15,6 (C^{17}), 8,2 (C^{15}). RMN de ^{29}Si MAS (ppm): $\delta = -108,9$ (Q^4). RMN de ^{29}Si CP MAS (ppm): $\delta = -52,9$ (T^1), $-59,5$ (T^2), $-103,7$ (Q^3), $-109,3$ (Q^4).

Tabela 7.1. Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do Gd(NTA)₃(pypzacetato) (**1b**).

Fórmula	C ₅₄ H ₃₇ F ₉ GdN ₃ O ₈
Massa molecular	1184,12 g mol ⁻¹
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	9,4160(8)
<i>b</i> (Å)	13,5221(12)
<i>c</i> (Å)	20,6182(16)
α (°)	84,353(4)
β (°)	81,761(4)
γ (°)	82,568(5)
Volume (Å ³)	2567,7(4)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1,532
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	1,381
Dimensões do cristal (mm)	0,8×0,14×0,10
Tipo de cristal	Blocos amarelos
Intervalo de θ	3,53 a 25,35
Intervalo dos índices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflexões colectadas	47267
Reflexões independentes	8775 (<i>R</i> _{int} = 0,0581)
Finalização para $\theta = 25,35^\circ$	93,3%
Índices de <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0,0815, <i>wR</i> 2 = 0,2312
Índices de <i>R</i> finais (todos os dados) ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0,1182, <i>wR</i> 2 = 0,2704
Esquema de pesos para o refinamento ^c	<i>m</i> = 0,1544, <i>n</i> = 22,0143
Pico e lacuna de mapas de Fourier	2,913 e -1,471 e Å ⁻³

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}; ^c w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

MCM-41-PP/Ln(NTA)₃ {Ln(III) = Eu (2a e 3a), Gd (2b e 3b)}. Uma solução de Ln(NTA)₃·2H₂O (0,190 mmol para **2**, e 0,095 mmol para **3**) em CHCl₃ (15 mL) foi adicionada a uma suspensão de MCM-41-PP (0,30 g) em CHCl₃ (15 mL) e a mistura agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. A solução foi filtrada e lavada várias vezes com CHCl₃, e finalmente seca sob vácuo.

MCM-41-PP/Eu(NTA)₃ (2a). Análise elementar obtida: C, 14,01; H, 2,13; N, 2,67; Eu, 2,35%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2976vw, 1653sh, 1617m, 1571w, 1533w, 1463w, 1382w, 1364w, 1299m, 1234sh, 1195sh, 1143sh, 1081vs, 960m, 794m, 684w, 572w, 459s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3144w, 3060m, 2974w, 2934m, 2897w, 1629s, 1598s, 1572m, 1528s, 1467s, 1432m, 1405w, 1385vs, 1355w, 1300m, 1228m, 1197m, 1147w, 1128m, 1095vw, 1056w, 1010m, 962m, 936w, 871w, 792w, 770m, 685w, 517m, 392w, 302w, 227w, 190w.

MCM-41-PP/Gd(NTA)₃ (2b). Análise elementar obtida: C, 13,50; H, 1,88; N, 2,77; Gd, 1,79%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1618m, 1571w, 1535w, 1510vw, 1461w, 1433w, 1384w, 1365w, 1300m, 1234sh, 1197sh, 1131sh, 1082vs, 960m, 795m, 684w, 569m, 460s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3143w, 3061m, 2982vw, 2934m, 2895w, 1629vs, 1599s, 1572m, 1528s, 1495vw, 1468s, 1447w, 1432m, 1405w, 1385vs, 1355w, 1299m, 1228m, 1198w, 1148w, 1128w, 1096w, 1055w, 1009m, 962m, 937w, 870w, 791vw, 770m, 684w, 628w, 517m, 392w, 227w, 189w, 115w.

MCM-41-PP/Eu(NTA)₃ (3a). Análise elementar obtida: C, 13,10; H, 2,58; N, 2,60; Eu, 1,59%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1636m, 1570w, 1539w, 1464w, 1384w, 1370w, 1297m, 1234sh, 1197sh, 1138sh, 1081vs, 961m, 794m, 684w, 574m, 458s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3150w, 3061m, 2976w, 2935m, 2895w, 1629s, 1599s, 1572m, 1528s, 1467s, 1432m, 1405m, 1385vs, 1354w, 1300m, 1228m, 1197m, 1149w, 1128m, 1098vw, 1053w, 1008m, 963m, 937w, 869w, 792w, 770m, 684w, 517m, 391w, 309w, 229w, 187w.

MCM-41-PP/Gd(NTA)₃ (3b). Análise elementar obtida: C, 12,83; H, 2,00; N, 2,84; Gd, 1,21%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1630m, 1571vw, 1533vw, 1463vw, 1436vw, 1383vw, 1298w, 1232sh, 1192sh, 1133sh, 1082vs, 959m, 796m, 684w, 569m, 460s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3146w, 3065m, 2981vw, 2935m, 2897w, 1629s, 1600s, 1572m, 1528vs, 1494vw, 1468s, 1446w, 1433w, 1405w, 1385vs, 1356vw, 1298m, 1228w, 1198w, 1152w, 1127w, 1092w, 1054w, 1010m, 961m, 936w, 872w, 795w, 770m, 686w, 633w, 516m, 392w, 226w, 191w, 107w.

Ln(NTA)₃(pypzH) {Ln(III) = Eu (4a), Gd (4b)}. A uma solução de 2-[3(5)-pirazolil]piridina (pypzH) (0,15 g, 1 mmol) em CHCl₃ (10 mL) foi adicionada uma solução de Ln(NTA)₃·2H₂O (1 mmol) em CHCl₃ (5 mL) à temperatura ambiente. Após agitação da solução resultante durante 4 horas, o solvente foi removido sob vácuo e o sólido lavado com *n*-hexano, e finalmente seco sob vácuo.

Eu(NTA)₃(pypzH) (4a). Rendimento: 0,81 g (74%). Análise elementar calculada para C₅₀H₃₁EuF₉N₃O₆ (1092,7): C, 54,96; H, 2,86; N, 3,85. Obtida: C, 54,80; H, 3,04; N, 3,44%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1677m, 1612s, 1570w, 1530w, 1510w, 1460w, 1430w, 1384w, 1354m, 1295s, 1251w, 1227w, 1217w, 1187m, 1133s, 1073vw, 1053vw, 957m, 936w, 863m, 791s, 765m, 749m, 683s, 567s, 518m, 470s, 458sh. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3126w, 3057m, 3019m, 2924w, 1677w, 1628s, 1596s, 1572w, 1532w, 1511w, 1468s, 1445w, 1432m, 1386vs, 1354w, 1297m, 1228w, 1219w, 1198w, 1146w, 1127w, 1070vw, 1052vw, 1019w, 1003vw, 963w, 936w, 870w, 771m, 722vw, 711vw, 684vw, 517m, 468w, 393w, 373vw, 308vw, 289vw, 229w, 194.

Gd(NTA)₃(pypzH) (4b). Rendimento: 1,04 g (95%). Análise elementar calculada para C₅₀H₃₁GdF₉N₃O₆ (1098,0): C, 54,69; H, 2,85; N, 3,83. Obtida: C, 55,15; H, 3,30; N, 3,75%. IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1677m, 1612vs, 1570s, 1531s, 1509s, 1459m, 1430m, 1385w, 1353m, 1299vs, 1250m, 1227w, 1217w, 1197s, 1135s, 1074w, 1053w, 958m, 936w, 864m, 823w, 792s, 765m, 749m, 684m, 568m, 520w, 472w. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3125w, 3057m, 3019w, 2925w, 1678vw, 1629s, 1596m, 1572w, 1533w, 1511w, 1468s, 1445w, 1432m, 1386vs, 1354w, 1297m, 1228w, 1219w, 1199w, 1147w, 1127w, 1071vw, 1052vw, 1019w, 1003vw, 962w, 937w, 871vw, 771m, 721vw, 711vw, 685vw, 517m, 393w, 375vw, 308vw, 289vw, 229vw, 192vw.

pypzacetato-MCM-41 (5). A água adsorvida foi removida do MCM-41 por aquecimento aos 180 °C sob vácuo durante 2 horas. Uma solução de pypzacetato (0,2 g, 0,86 mmol) em CH₂Cl₂ (4 mL) foi depois adicionada à suspensão de MCM-41 (1,0 g) em tolueno (20 mL). A mistura foi refluxada sob árgon uma noite. A solução obtida foi filtrada e o sólido lavado com CH₂Cl₂, e seco sob vácuo a 140 °C durante 1 hora. Análise elementar obtida: C, 8,75; H, 1,27; N, 2,86%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1741m, 1633m, 1572vw, 1498w, 1465w, 1401vw, 1363vw, 1214sh, 1083vs, 957s, 796s, 575m, 460s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3150w, 3071m, 2948m, 2882w, 1636w, 1604s, 1573m, 1530vs, 1499m, 1447m, 1407m, 1365w, 1284w, 1242w, 1155w, 1060w, 1006m, 1011m, 958m, 870w, 798w, 694w, 629w. RMN de ¹³C CP MAS (ppm): δ = 167,6 (C=O), 150,0 (C³, C⁷, C¹¹), 133,4 (C⁵, C⁹), 123,0 (C⁸, C¹⁰), 105,0 (C⁴), 61,9 (C¹³), 52,9 (C¹²), 11,9 (C¹⁴). RMN de ²⁹Si MAS (ppm): δ = -101,5 (Q³), -109,0 (Q⁴). RMN de ²⁹Si CP MAS (ppm): δ = -90,5 (Q²), -100,6 (Q³), -107,9 (Q⁴).

Ln/pypzacetato-MCM-41 {Ln(III) = Eu (6a), Gd (6b)}. Uma solução de $\text{Ln(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,14 mmol) em CHCl_3 (15 mL) foi adicionada a uma suspensão do material pypzacetato-MCM-41 (0,20 g, contendo 0,14 mmol de ligando pypzacetato encapsulado) em CHCl_3 (15 mL) e a mistura agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. A solução foi filtrada, e o sólido lavado várias vezes com CHCl_3 e seco sob vácuo.

Eu/pypzacetato-MCM-41 (6a). Análise elementar obtida: C, 4,90; H, 1,60; N, 0,37; Eu, 1,20%. IV (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1628\text{m}, 1533\text{w}, 1383\text{w}, 1294\text{m}, 1230\text{sh}, 1090\text{vs}, 963\text{m}, 794\text{m}, 667\text{w}, 556\text{sh}, 466\text{s}$. Raman (cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3148\text{w}, 3060\text{m}, 2937\text{m}, 2883\text{w}, 1629\text{vs}, 1597\text{m}, 1573\text{m}, 1531\text{m}, 1469\text{s}, 1432\text{m}, 1386\text{vs}, 1354\text{w}, 1301\text{m}, 1228\text{m}, 1198\text{m}, 1148\text{w}, 1129\text{w}, 1054\text{w}, 1013\text{m}, 962\text{m}, 938\text{w}, 873\text{w}, 770\text{m}, 686\text{w}, 517\text{m}, 392\text{w}, 305\text{w}, 229\text{w}, 187\text{w}$.

Gd/pypzacetato-MCM-41 (6b). Análise elementar obtida: C, 4,66; H, 1,51; N, 0,40; Gd, 1,17%. IV (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1635\text{m}, 1533\text{w}, 1456\text{w}, 1399\text{w}, 1299\text{sh}, 1228\text{sh}, 1087\text{vs}, 963\text{m}, 794\text{m}, 684\text{vw}, 558\text{sh}, 462\text{s}$. Raman (cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3147\text{w}, 3063\text{m}, 2985\text{w}, 2938\text{m}, 2903\text{w}, 1630\text{vs}, 1598\text{s}, 1572\text{m}, 1531\text{m}, 1469\text{s}, 1433\text{m}, 1385\text{vs}, 1354\text{w}, 1302\text{m}, 1229\text{m}, 1218\text{m}, 1198\text{m}, 1147\text{w}, 1129\text{w}, 1054\text{w}, 1019\text{m}, 963\text{m}, 938\text{w}, 872\text{w}, 770\text{m}, 687\text{w}, 517\text{m}, 392\text{w}, 306\text{w}, 228\text{w}, 187\text{w}$.

Eu(NTA)₃(py)₂ (7). Foi adicionado excesso de piridina (0,6 mL) a uma solução de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,86 mg, 0,88 mmol) em CHCl_3 (40 mL), à temperatura ambiente. A solução foi agitada durante 6 horas à temperatura ambiente e levada à secura. O sólido resultante 0,74 g (75%) foi lavado com *n*-hexano (3 x 20 mL) e seco sob vácuo. Após várias horas sob vácuo a baixa temperatura o óleo passa a sólido. Análise elementar calculada para $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{EuF}_9\text{N}_2\text{O}_6$ (1105,8): C, 56,48; H, 3,10; N, 2,53%. Obtida: C, 56,05; H, 3,08; N, 2,17%. IV (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3058\text{m}, 1612\text{vs}, 1569\text{s}, 1531\text{s}, 1461\text{m}, 1386\text{m}, 1353\text{m}, 1297\text{vs}, 1251\text{m}, 1220\text{m}, 1197\text{s}, 1133\text{vs}, 1072\text{m}, 958\text{m}, 935\text{m}, 865\text{m}, 823\text{m}, 792\text{s}, 765\text{m}, 748\text{m}, 701\text{m}, 684\text{s}, 620\text{m}, 568\text{m}, 518\text{m}, 470\text{m}, 420\text{vw}, 395\text{m}, 352\text{m}$. Raman (cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3059\text{m}, 1629\text{vs}, 1595\text{m}, 1572\text{w}, 1533\text{w}, 1511\text{w}, 1468\text{s}, 1432\text{m}, 1386\text{vs}, 1354\text{m}, 1297\text{m}, 1254\text{w}, 1228\text{m}, 1218\text{m}, 1198\text{m}, 1147\text{m}, 1127\text{m}, 1071\text{vw}, 1036\text{w}, 1019\text{m}, 1006\text{m}, 962\text{m}, 937\text{m}, 871\text{w}, 828\text{vw}, 771\text{m}, 721\text{w}, 685\text{w}, 652\text{vw}, 629\text{vw}, 592\text{vw}, 517\text{vw}, 468\text{m}, 393\text{w}, 308\text{m}, 229\text{w}, 193\text{w}, 105\text{m}$. RMN de ^1H (300 MHz, 258 K, CDCl_3 , TMS, ppm): $\delta =$

13,35 (br, 4H, H_α da piridina), 9,15 (t, 2H, H_γ da piridina), 8,79 (br, 4H, H_β da piridina), 8,7-7,0 (série de sinais multipeto, 21H, naftoilo), 2,94 (s, 3H, CH do β -dicetonato).

Eu(NTA)₃(MPSO)₂ (8). À solução de MPSO (0,23 g, 1,62 mmol) em CHCl_3 (2 mL) foi adicionada uma solução de $\text{Eu(NTA)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,8 g, 0,81 mmol) em CHCl_3 (40 mL) à temperatura ambiente. A solução foi agitada durante 8 horas à temperatura ambiente e levada à secura. O óleo resultante foi lavado com *n*-hexano (3 x 20 mL) e seco sob vácuo (0,70 g, 70 %). Análise elementar calculada para $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{EuF}_9\text{S}_2\text{O}_8$ (1227,99): C, 54,77; H, 3,28; S, 5,22%. Obtida: C, 54,24; H, 3,74; S, 5,81%. IV (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3057\text{m}$, 3019sh, 2919w, 1614vs, 1594m, 1570s, 1531s, 1509s, 1478m, 1462m, 1444w, 1430w, 1384m, 1353m, 1297vs, 1249m, 1226m, 1197s, 1186s, 1134vs, 1091m, 1073m, 1048m, 1017m, 997w, 958m, 936m, 918w, 900w, 865m, 823m, 790s, 766m, 746m, 721w, 683s, 623w, 568m, 518m, 500m, 472m, 395w, 347w. Raman (cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3059\text{m}$, 3015w, 2918w, 1629vs, 1595m, 1511w, 1467s, 1432m, 1386vs, 1354m, 1296m, 1253vw, 1228m, 1218m, 1199m, 1147m, 1128m, 1092vw, 1020m, 999m, 962m, 937w, 870w, 771m, 722w, 684m, 614vw, 591vw, 518m, 466vw, 394w, 309vw, 229w, 194w, 105m. RMN de ^1H (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , TMS, ppm): $\delta = 9,51$ (s, 4H, H_α do fenilo), 8,8-6,4 (série de sinais multipeto, 27H, naftoilo e $H_{\beta,\gamma}$ do fenilo), 4,35 (s, 6H, metilo), 2,70 (s, 3H, CH do β -dicetonato).

3-trietoxissililpropilo 4-piridilacetamida (TESPIR) (9'). O etil 4-piridilacetato (EPA) (0,75 g, 4,54 mmol) foi adicionado a um equivalente de (3-aminopropil)trietoxissilano (TESPA) (1,00 g, 4,54 mmol) e a solução resultante foi agitada durante 48 horas a 393 K sob atmosfera inerte. O etanol formado foi removido sob vácuo, obtendo-se o TESPIR como um óleo laranja que foi usado sem qualquer purificação. IV (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3291\text{m}$, 3070m, 3032m, 2974s, 2927s, 2886s, 1677sh, 1650s, 1600m, 1561m, 1442m, 1416w, 1390w, 1366w, 1346w, 1326m, 1297m, 1269m, 1228m, 1194m, 1166m, 1124sh, 1102vs, 1078vs, 994w, 958m, 898m, 794m, 777m. RMN de ^1H (300 MHz, 298 K, CDCl_3 , TMS, ppm): $\delta = 8,53$ (d, 2 H, H^2 , H^6), 7,23 (d, 2 H, H^3 , H^5), 6,59 (br, 1 H, NH), 3,80 (q, 6 H, H^{11}), 3,52 (s, 2 H, H^7), 3,24 (m, 2 H, H^8), 1,60 (m, 2 H, H^9), 1,23 (t, 9 H, H^{12}), 0,60 (m, 2 H, H^{10}). RMN de ^{13}C (75,48 MHz, 298 K, CDCl_3 , TMS, ppm): $\delta = 168,9$ (C=O), 149,7 (C^2 , C^6), 144,2 (C^4), 124,4 (C^3 , C^5), 58,2 (C^{11}), 42,7

(C⁷), 41,9 (C⁸), 22,6 (C⁹), 18,1 (C¹²), 7,5 (C¹⁰).

MCM-41-PIR (9). A água adsorvida foi removida do MCM-41 por aquecimento aos 453 K sob vácuo durante 2 horas. A uma suspensão de MCM-41 (1,5 g) em tolueno (30 mL) foi adicionada uma solução de TESPIR (*ca.* 5 mmol) em tolueno (5 mL). Após agitar a mistura sob refluxo durante 24 horas, o pó resultante foi lavado com CH₂Cl₂ (3 x 30 mL), e de seguida seco sob vácuo à temperatura ambiente. Análise elementar obtida: C, 10,41; H, 3,02; N, 2,61%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2929w, 1637m, 1559w, 1424w, 1234sh, 1199sh, 1081vs, 963m, 800m, 675vw, 544w, 458s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3066vs, 2933vs, 2896vs, 1610s, 1565m, 1447s, 1417m, 1301m, 1275m, 1223m, 1208sh, 1072s, 1011s, 863m, 812m, 668s, 622w, 491m. RMN de ¹³C CP MAS (ppm): δ = 171,0 (C=O), 147,8 (C², C⁶, C⁴), 124,7 (C³, C⁵), 58,4 (C¹¹), 41,7 (C⁷, C⁸), 22,0 (C⁹), 9,1 (C¹⁰). RMN de ²⁹Si CP MAS (ppm): δ = -57,9 (T²), -64,5 (T³), -102,5 (Q³), -109,9 (Q⁴).

Ln(NTA)₃(H₂O)(MCM-41-PIR) {Ln(III) = Eu (10a), Gd (10b)}. Uma solução de Ln(NTA)₃·2H₂O (0,59 mmol) em CHCl₃ (30 mL) foi adicionada a uma suspensão de MCM-41-PIR (0,60 g) em CHCl₃ (30 mL) e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 24 (para o európio) ou 42 horas (para o gadolínio). A solução foi depois filtrada, lavada várias vezes com CHCl₃ e seca sob vácuo.

Eu(NTA)₃(H₂O)(MCM-41-PIR) (10a). Análise elementar obtida: C, 11,10; H, 3,13; N, 2,51; Eu, 0,75%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2946w, 1642m, 1564w, 1425w, 1235s, 1196sh, 1078vs, 963m, 797m, 684vw, 554w, 458s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3414s, 3063s, 2928s, 2895s, 1628m, 1609m, 1597m, 1567vw, 1467m, 1484m, 1432m, 1383s, 1354w, 1298m, 1224m, 1203m, 1128w, 1071m, 1012m, 961w, 936vw, 871w, 856w, 808w, 769m, 668m, 516m.

Gd(NTA)₃(H₂O)(MCM-41-PIR) (10b). Análise elementar obtida: C, 11,15; H, 2,52; N, 2,45; Gd, 0,85%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1645m, 1558w, 1540w, 1453w, 1422w, 1233s, 1197sh, 1080vs, 963m, 803m, 577vw, 458m. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3414s, 3063s, 2933s, 2896sh, 1628m, 1611m, 1468w, 1442w, 1384m, 1301w, 1222w, 1205w, 1171m, 1010m, 866w, 806w, 769w, 668w, 516w.

Ln(NTA)₃(py)(MCM-41-PIR) {Ln(III) = Eu (11a), Gd (11b)}. A uma suspensão de Ln(NTA)₃(H₂O)(MCM-41-PIR) (0,30 g) em CHCl₃ (30 mL) foi adicionado excesso de piridina (3,0 mL) e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 16 (para o európio) ou 22 horas (para o gadolínio). A solução foi depois filtrada, lavada várias vezes com CHCl₃ (3 x 20 mL) e seca sob vácuo.

Eu(NTA)₃(py)(MCM-41-PIR) (11a). Análise elementar obtida: Eu, 0,50%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2943vw, 1636m, 1559w, 1425w, 1382w, 1232s, 1196sh, 1079vs, 963m, 801m, 545vw, 458s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3412s, 3064s, 2934s, 2895sh, 1630m, 1608m, 1565w, 1467m, 1447m, 1383m, 1298m, 1223m, 1205m, 1072m, 1012m, 997m, 864w, 810w, 767w, 668m, 490w.

Gd(NTA)₃(py)(MCM-41-PIR) (11b). Análise elementar obtida: Gd, 0,55%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2943vw, 1636m, 1559w, 1424w, 1384w, 1234s, 1202sh, 1081vs, 963m, 804m, 545vw, 458s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3415s, 3065sh, 2932sh, 1604m, 1554w, 1445w, 1383w, 1223w, 1204w, 1071m, 1009m, 848w, 803w, 768w, 667m, 490w.

Ln(NTA)₃(MPISO)(MCM-41-PIR) {Ln(III) = Eu (12a), Gd (12b)}. A uma suspensão de Ln(NTA)₃(H₂O)(MCM-41-PIR) (0,10 g) em CHCl₃ (10 mL) foi adicionado um excesso de MPISO (0,1 g, 0,71 mmol) e a mistura agitada à temperatura ambiente 23 (para o európio) ou 26 horas (para o gadolínio). A solução foi depois filtrada, lavada várias vezes com CHCl₃ (3 x 20 mL) e seca sob vácuo.

Eu(NTA)₃(MPISO)(MCM-41-PIR) (12a). Análise elementar obtida: Eu, 0,72%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2943vw, 1641m, 1561w, 1426w, 1381w, 1356w, 1234s, 1200sh, 1082vs, 964m, 797m, 679w, 544sh, 461s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3412s, 3063s, 2932s, 2896s, 2857m, 2811m, 2727m, 1629m, 1610m, 1596m, 1561w, 1470m, 1446m, 1383m, 1298m, 1224m, 1207m, 1071m, 1010m, 995sh, 807w, 770w, 667m, 479vw.

Gd(NTA)₃(MPISO)(MCM-41-PIR) (12b). Análise elementar obtida: Gd, 0,75%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2946vw, 1642m, 1563w, 1425w, 1343sh, 1235s, 1200sh, 1080vs, 963m, 799m, 683vw, 548vw, 458s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3418vs, 3063s, 2930s, 1630m, 1610m, 1467m, 1384m, 1072w, 1009m, 668w.

[NBu₄][Eu(NTA)₄] (13). A uma solução de HNTA (2,90 g, 10,9 mmol) em EtOH (50 mL), foi adicionada à temperatura ambiente uma solução de NaOH 1M (10,9 mL). Uma suspensão de EuCl₃·6H₂O (0,80 g, 2,18 mmol) em EtOH (10 mL) foi adicionada lentamente à solução de HNTA sob agitação vigorosa. A solução foi agitada durante 4 horas a 50 °C. De seguida, o solvente foi removido sob vácuo, o produto foi extraído com éter dietílico e lavado com *n*-hexano. O produto amarelo obtido foi dissolvido em 20 mL de água desionizada e 60 mL de EtOH. Uma solução de [NBu₄]Br (1,05 g, 3,26 mmol) em 5 mL de água desionizada e 15 mL de EtOH foi adicionada lentamente à mistura, e verificou-se a formação de um precipitado. A solução foi agitada durante 1 hora à temperatura ambiente. O produto foi filtrado, lavado com *n*-hexano, e extraído com éter dietílico. 2,97 g (93,6 %) do produto foram obtidas. Cristais do complexo foram preparados por difusão lenta de éter dietílico numa solução do complexo em THF com diglima. Análise elementar calculada para C₇₂H₆₈EuF₁₂NO₈ (1455,26): C, 59,42; H, 4,71; N, 0,96%. Obtida: C, 59,69; H, 4,68; N, 1,02%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3067w, 2962m, 2931m, 2872m, 1616s, 1568m, 1528m, 1509m, 1462m, 1430w, 1383m, 1352w, 1293s, 1243vs, 1200s, 1181s, 1129s, 984m, 956w, 912w, 890w, 865m, 816w, 788m, 760w, 743m, 682m, 565m, 472m. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3075m, 3054m, 2991w, 2969m, 2935m, 2878m, 1623vs, 1598s, 1573m, 1467s, 1453m, 1434m, 1386vs, 1355m, 1305m, 1291s, 1218m, 1204m, 1129m, 1020m, 960m, 937m, 919w, 868w, 772s, 685m, 518m, 462m, 400m, 303m, 257m, 232m, 188m, 179m, 131m. RMN de ¹H (300 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, TMS, ppm): δ = 7,86-7,39 (m, C-H naftóilo), 5,06 (s, CH do β -dicetonato), 4,01 (m, N-CH₂), 2,15 (m, N-CH₂-CH₂), 1,94 (m, N-CH₂-CH₂-CH₂), 1,25 (t, N(CH₂)₃CH₃).

[C₄mim][Eu(NTA)₄] (14). A uma solução de HNTA (1,53 g, 5,75 mmol) em EtOH (25 mL), foi adicionada à temperatura ambiente uma solução de NaOH 1M (6 mL). Uma suspensão de EuCl₃·6H₂O (0,42 g, 1,15 mmol) em EtOH (15 mL) foi adicionada lentamente à solução de HNTA sob agitação vigorosa. A solução foi agitada durante 4 horas a 50 °C. De seguida, o solvente foi removido sob vácuo, o produto foi extraído com éter dietílico e lavado com *n*-hexano. O produto amarelo obtido foi dissolvido em 10 mL de água desionizada e 30 mL de EtOH. Uma solução de [C₄mim]PF₆ (0,38 mL, 1,86 mmol) em 5 mL de água desionizada e 15 mL de EtOH foi adicionada lentamente à mistura, e verificou-se a formação de um precipitado. A solução foi agitada durante 1 hora

à temperatura ambiente. O produto foi filtrado, lavado com *n*-hexano, e extraído com éter dietílico. 1,19 g do produto (76,7 %) foram obtidas. Cristais do complexo foram preparados por difusão lenta de *n*-hexano numa solução do complexo em CH₂Cl₂. Análise elementar calculada para C₆₄H₄₇EuF₁₂NO₈ (1352,01): C, 56,85; H, 3,50; N, 2,07%. Obtida: C, 56,69; H, 3,77; N, 2,07%. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3084m, 3060m, 2967m, 2932m, 1614vs, 1595s, 1570m, 1530s, 1510s, 1491m, 1464m, 1428m, 1384m, 1353m, 1294vs, 1250m, 1227m, 1182s, 1140m, 1121s, 1073m, 1051m, 959m, 935m, 863m, 822m, 790m, 765m, 745m, 683m, 624m, 566m, 518m, 473m, 446m, 397m, 350m. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3060s, 1630vs, 1596s, 1571m, 1535m, 1503m, 1466vs, 1432s, 1387vs, 1354m, 1288s, 1229m, 1216m, 1202m, 1195m, 1145m, 1128m, 1019m, 960m, 937m, 869m, 771s, 721m, 685m, 517s, 396m, 317w, 228m, 195m, 179m, 115m. RMN de ¹H (300 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, TMS ppm): δ = 9,66 (s, N=CH-N), 8,88 (s, N-CH=CH-N), 8,45 (s, N-CH₃), 8,32-7,50 (m, C-H naftoilo e N-CH=CH-N), 6,62 (t, N-CH₂), 4,79 (s, CH do β -dicetonato), 3,14 (m, N-CH₂-CH₂), 2,08 (m, N-CH₂-CH₂-CH₂), 1,20 (t, N(CH₂)₃CH₃).

[C₄mpy][Eu(NTA)₄] (15a). A uma solução de HNTA (0,97 g, 3,64 mmol) em EtOH (20 mL), foi adicionada à temperatura ambiente uma solução de NaOH 1M (3,64 mL). Uma suspensão de EuCl₃·6H₂O (0,27 g, 0,73 mmol) em EtOH (10 mL) foi adicionada lentamente à solução de HNTA sob agitação vigorosa. A solução foi agitada durante 4 horas a 50 °C. De seguida, o solvente foi removido sob vácuo, o produto foi extraído com éter dietílico e lavado com *n*-hexano. O produto amarelo obtido foi dissolvido em 30 mL de água desionizada e 100 mL de EtOH. Uma solução de [C₄mpy]BF₄ (0,22 g, 0,88 mmol) em 5 mL de água desionizada e 15 mL de EtOH foi adicionada lentamente à mistura, e verificou-se a formação de um precipitado. A solução foi agitada durante 1 hora à temperatura ambiente. O produto foi filtrado, lavado com *n*-hexano, e extraído com éter dietílico. Obtiveram-se 0,83 g do produto (83 %). Análise elementar calculada para C₆₆H₄₈EuF₁₂NO₈ (1363,0): C 58.16, H 3.55, N 1.03 %. Obtida: C 58.08, H 3.36, N 1.09 %. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3059m, 2967m, 2936m, 2880m, 1614vs, 1593s, 1570s, 1531s, 1513s, 1482s, 1430m, 1384m, 1353m, 1298vs, 1252m, 1197s, 1186s, 1176s, 1132vs, 1074m, 958m, 936m, 866m, 791s, 767m, 753m, 683s, 566m, 519m, 482m, 476m, 452m, 394m. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3060m, 2932m, 1629vs, 1595s, 1572m, 1510m, 1468vs, 1431m, 1385vs, 1354m, 1307s, 1294s, 1228m, 1219m, 1198m, 1149m, 1130m, 1019m, 961m,

936m, 869m, 770s, 724m, 684m, 517s, 394m, 311m, 258m, 227m, 183m, 119m, 101m. RMN de ^1H (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , TMS, ppm): δ = 15.2-7.50 (m, H-piridina e H-naftoilo), 4,76 (s, CH do β -dicetonato), 3,91 (br, N- CH_2), 3,72 (s, piridina- CH_3), 2,62 (br, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1, 71 (br, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,48 (t, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$).

[C₄mpy][Gd(NTA)₄] (15b). Foi preparado o complexo de gadolínio(III), isoestrutural do complexo **15**, usando $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e segundo a preparação apresentada para **15a**. Cristais de **15b** foram preparados por difusão lenta do éter dietílico numa solução do complexo em CH_2Cl_2 .

Difracção de raios-X de cristal único dos complexos [NBu₄][Eu(NTA)₄] (13), [C₄mim][Eu(NTA)₄] (14) e [C₄mpy][Gd(NTA)₄] (15b). As estruturas cristalinas foram analisadas de acordo com as características experimentais descritas nos métodos de caracterização, tendo todos os átomos diferentes do hidrogénio localizados por mapas de diferenças de Fourier calculados por ciclos de refinamento pelo método dos mínimos quadrados no F^2 usando SHELXL-97^{9,10}. Com a excepção de alguns átomos de carbono no complexo **15b**, todos os restantes átomos que não o hidrogénio foram refinados usando parâmetros de deslocamento anisotrópicos.

Verificou-se que ambas as espécies catiónicas $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ e $[\text{C}_4\text{mpy}]^+$ (presentes em **14** e **15b**, respectivamente) são afectadas pela desordem estrutural. Para **14**, o grupo terminal - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ da cadeia de butilo substituída estava localizada em duas posições cristalográficas distintas para as quais a probabilidade ocupacional é de *ca.* 78 : 22 %. Todos os átomos de carbono foram refinados com sucesso usando parâmetros de deslocamento anisotrópicos, e as distâncias de ligação C-C nas secção desordenada da cadeia foram restringidos aos valores comuns de refinamento (um para cada parte). Para **15b**, toda a cadeia de butilo desordenada com ocupações parciais em duas posições cristalográficas refinadas para *ca.* 56 : 44 %. Todas as distâncias de ligação C-C e C-C-C e os ângulos por elas formadas, nestas cadeias desordenadas foram restringidas aos comuns, da 1,55(1) e 2,47(1) Å para as ligações directas C-C e a distância ao longo da cadeia $\text{C}\cdots\text{C}$, respectivamente, de forma a assegurar geometrias quimicamente viáveis. Os átomos de carbono que compõem estas cadeias desordenadas em **15b** não poderão ser

refinados usando parâmetros de deslocamento anisotrópico, pelo que um parâmetro térmico isotrópico de refinamento foi usado.

De notar que os cristais do complexo **15b** foram sistematicamente isolados como agulhas muito finas e longas que tinham difracção muito fraca, especialmente a grandes ângulos, mesmo durante longos períodos de exposição. Como consequência, mesmo quando usada uma resolução de corte de 0,87 Å, o valor médio de I/σ continuava muito baixo (2,53), resultando em última instância num valor de R elevado (Tabela 7.2).

Os átomos de hidrogénio ligados a carbonos foram localizados nas suas posições geométricas usando instruções de *HFIX* apropriadas em SHELXL (43 para os aromáticos átomos de carbono conjugados pertencentes ao grupos β -dicetonato, 23 para $-\text{CH}_2-$ e 137 para grupos metilos terminais) e incluídos em ciclos de refinamento subsequentes em *riding-motion* com parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos (U_{iso}) fixados a 1,2 (para o caso das primeiras famílias de átomos de hidrogénio) ou 1,5 (para os metilos) vezes o U_{eq} para o átomo de carbono a que estão associados. O último mapa de síntese de diferenças de Fourier apresentou; para **13**, o pico ($0,641 \text{ eÅ}^{-3}$) e lacuna ($-1,050 \text{ eÅ}^{-3}$) localizados a 0,31 Å do H(14) e 1,19 Å do O(2); para **14**, o pico ($1,527 \text{ eÅ}^{-3}$) e lacuna ($-1,973 \text{ eÅ}^{-3}$) localizados a 0,88 Å e 0,79 Å do Eu(1); para **15b**, o pico ($0,867 \text{ eÅ}^{-3}$) e lacuna ($-1,579 \text{ eÅ}^{-3}$) localizados a 1,65 Å do C(30) e 0,04 Å do Gd(1).

Informação sobre os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura encontra-se resumida na Tabela 7.2. Dados cristalográficos (excluindo factores de estrutura) para as estruturas aqui reportadas foram depositados no *Cambridge Crystallographic Data Centre* como publicação suplementar n^{os} CCDC-679355, -679356 e -679357, para os complexos **13**, **14** e **15b**, respectivamente.

MCM-41 funcionalizado com grupos cloropropilssililo (MCM-41-Clpropilo)

(16). A uma suspensão de MCM-41 (1,5 g) em tolueno (23 mL) foi adicionado um excesso de (3-cloropropil)-trimetoxissilano (*ca.* 1,5 mL). Após agitar a mistura sob refluxo durante 24 horas, o sólido obtido foi lavado com CH_2Cl_2 (3 x 30 mL), e de seguida seco sob vácuo à temperatura ambiente. Análise elementar obtida: C, 8,62; H, 2,67 %. IV (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2955\text{m}, 2850\text{m}, 1459\text{w}, 1438\text{w}, 1405\text{w}, 1383\text{m}, 1349\text{w}, 1313\text{m}, 1237\text{s}, 1192\text{s}, 1084\text{vs}, 808\text{m}, 693\text{m}, 643\text{w}, 569\text{w}, 458\text{s}$. Raman (cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2997\text{m}, 2959\text{s}, 2916\text{s}, 2897\text{s}, 2850\text{s}, 1444\text{m}, 1405\text{w}, 1300\text{w}, 1270\text{m}, 726\text{w}, 650\text{m}$. RMN de ^{13}C CP MAS (ppm): $\delta = 46,1 (\text{C}^4)$,

Tabela 7.2. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura dos complexos [NBu₄][Eu(NTA)₄] (**13**), [C₄mim][Eu(NTA)₄] (**14**) e [C₄mpi][Gd(NTA)₄] (**15b**).

Complexo	13	14	15b
Fórmula	C ₇₂ H ₆₈ EuF ₁₂ NO ₈	C ₆₄ H ₄₇ EuF ₁₂ N ₂ O ₈	C ₆₆ H ₄₈ F ₁₂ GdNO ₈
Massa molecular	1455,23	1352,00	1368,30
Sistema cristalino	Tetragonal	Monoclínica	Monoclínica
Grupo espacial	<i>P</i> 4 ₂ /n	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> 2 ₁ /c
Temperatura (K)	150(2)	100(2)	180(2)
<i>a</i> (Å)	12,6389(4)	12,6037(9)	12,664(3)
<i>b</i> (Å)	12,6389(4)	18,8339(14)	19,393(4)
<i>c</i> (Å)	20,7995(16)	24,5180(16)	24,432(6)
β (°)	—	102,494(4)	102,354(8)
Volume (Å ³)	3322,5(3)	5682,2(7)	5862(2)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1,455	1,580	1,550
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	1,033	1,203	1,227
Dimensões do cristal (mm)	0,15×0,10×0,01	0,16×0,08×0,04	0,16×0,02×0,01
Tipo de cristal	Placas incolores	Placas incolores	Agulhas incolores
Intervalo de θ	3,72 a 27,48	3,57 a 30,10	3,53 a 24,11
Intervalo dos índices	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-26 ≤ <i>k</i> ≤ 22	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 18
	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflexões colectadas	41366	54559	72297
Reflexões independentes	3777 (<i>R</i> _{int} = 0,1291)	16249 (<i>R</i> _{int} = 0,0451)	9125 <i>R</i> _{int} = 0,2461)
Finalização dos dados	até θ = 27,48°, 98,7 %	até θ = 30,10°, 97,2 %	até θ = 24,11°, 7,9 %
Índices de <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0,0807	<i>R</i> 1 = 0,0391	<i>R</i> 1 = 0,0600
	<i>wR</i> 2 = 0,1615	<i>wR</i> 2 = 0,0826	<i>wR</i> 2 = 0,0974
Índices de <i>R</i> finais (todos os dados) ^{a,b}	<i>R</i> 1 = 0,1338	<i>R</i> 1 = 0,0682	<i>R</i> 1 = 0,2045
	<i>wR</i> 2 = 0,1726	<i>R</i> 2 = 0,0936	<i>wR</i> 2 = 0,1367
Esquema de pesos para o refinamento ^c	<i>m</i> = 0,0	<i>m</i> = 0,0404	<i>m</i> = 0,0484
	<i>n</i> = 27,76803	<i>n</i> = 4,6619	<i>n</i> = 0,0
Pico e lacuna dos mapas de Fourier	0,641 e -1,050 eÅ ⁻³	1,527 e -1,973 eÅ ⁻³	0,867 e -1,579 eÅ ⁻³

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}; ^c w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

26,0 (C⁵), 9,3 (C⁶). RMN de ²⁹Si MAS (ppm): δ = -56,4 (T²), -68,2 (T³), -108,1 (Q⁴). RMN de ²⁹Si CP MAS (ppm): δ = -46,5 (T¹), -57,4 (T²), -68,7 (T³), -93,2 (Q²), -99,8 (Q³), -107,6 (Q⁴).

MCM-41-C₃mim (17). A uma suspensão do material **16** (1,25 g) em tolueno (20 mL) foi adicionado um excesso de 1-metilimidazolilo (*ca.* 1 mL). Após agitação da mistura sob refluxo durante 24 horas, o produto resultante foi lavado com CH₂Cl₂ (2 x 30 mL), e de seguida seco sob vácuo à temperatura ambiente. Análise elementar obtida: C, 14,06; H, 3,82; N, 4,23 %. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3180w, 3111w, 2954w, 2850w, 1635m, 1474m, 1463m, 1384m, 1336w, 1237s, 1193sh, 1165s, 1083vs, 944m, 807s, 751w, 641w, 620m, 563m, 458s. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3391m, 3167m, 3097m, 2960vs, 2919s, 2897s, 2849m, 1566m, 1452s, 1417vs, 1388s, 1337s, 1292m, 1249w, 1109m, 1091m, 1022vs, 915w, 784w, 659w, 643w, 621m, 597m. RMN de ¹³C CP MAS (ppm): δ = 136,4 (C¹), 123,8 (C³), 122,4 (C²), 51,8 (C⁴), 36,5 (C⁸), 23,9 (C⁵), 9,41 (C⁶). RMN de ²⁹Si MAS (ppm): δ = -57,3 (T²), -65,0 (T³), -101,5 (Q³), -108,8 (Q⁴). RMN de ²⁹Si CP MAS (ppm): δ = -42,7 (T¹), -57,2 (T²), -64,3 (T³), -101,0 (Q³), -108,9 (Q⁴).

C₃mim-trimetoxissilano (17'). Um excesso de (3-cloropropil)-trimetoxissilano (0,43 mL, 5,24 mmol) foi adicionado ao 1-metilimidazolilo (0,59 mL, 3,2 mmol), sob atmosfera de azoto. Após agitação da mistura a 95 °C durante 24 horas, o óleo resultante foi lavado com éter dietílico (3 x 30 mL), e de seguida seco sob vácuo à temperatura ambiente. IV (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3396m, 3251sh, 3147w, 3086m, 2947m, 2842m, 2112w, 1636m, 1572s, 1521m, 1463m, 1427m, 1348w, 1287m, 1234m, 1190s, 1173s, 1079vs, 916m, 879w, 821s, 776s, 711vw, 667m, 647w, 622m, 489w, 467w, 431w. Raman (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2950vs, 2891s, 2841vs, 1568m, 1456m, 1415m, 1385m, 1348m, 1288m, 1020m, 668m, 640m, 599w. RMN de ¹H (300 MHz, 298 K, CDCl₃, TMS, ppm): δ = 7,44 (s, C¹), 7,05 (s, C³), 6,89 (s, C²), 4,70 (br, C⁴), 3,70 (s, C⁸), 3,49 (s, C⁷), 1,69 (br, C⁵), 0,52 (C⁶). RMN de ¹³C (500 MHz, 298 K, CDCl₃, TMS, ppm): δ = 137,3 (C¹), 123,5 (C³), 121,8 (C²), 51,2 (C⁴), 50,1 (C⁷), 36,0 (C⁸), 23,7 (C⁵), 5,5 (C⁶).

MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (18). A uma solução de HNTA (0,84 g, 3,16 mmol) em EtOH (20 mL), foi adicionada à temperatura ambiente uma solução de NaOH 1M (3,16

mL). Uma suspensão de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,23 g, 0,63 mmol) em EtOH (10 mL) foi adicionada lentamente à solução de HNTA em agitação forte. A solução foi agitada durante 4 horas a 50 °C. O solvente foi removido sob vácuo, o produto extraído com éter dietílico e lavado com *n*-hexano. O produto amarelo obtido foi dissolvido em 10 mL de CHCl_3 e adicionado a uma suspensão do material **17** (0,35 g) em tolueno (15 mL). Após agitar a mistura à temperatura ambiente durante 23 horas, o produto resultante foi lavado com CHCl_3 (3 x 20 mL), e depois seco sob vácuo à temperatura ambiente. Análise elementar obtida: C, 13,59; H, 2,90; N, 2,89; Eu, 1,42 %. IV (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3177\text{vw}$, 3131vw, 2961vw, 1683m, 1631m, 1573w, 1525m, 1431w, 1383w, 1353w, 1291m, 1177s, 1131s, 1075vs, 959m, 794m, 724w, 685w, 647w, 620w, 556m, 460s. Raman (cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3172\text{m}$, 3057s, 3017w, 2964s, 2923m, 2898m, 1628s, 1597m, 1576w, 1465s, 1433m, 1417w, 1384vs, 1351w, 1288m, 1224m, 1216m, 1196m, 1147m, 1126m, 1020m, 958m, 935w, 868vw, 838w, 770m, 725w, 685w, 596w, 517m, 394w, 302vw, 226vw, 192w.

BIBLIOGRAFIA

1. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603.
2. A. Sayari, P. Liu, *Microporous Materials*, 12 (1997) 149.
3. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, in *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londres, 2ª edição (1982).
4. T. Kottke, D. Stalke, *Journal of Applied Crystallography*, 26 (1993) 615.
5. APEX2, *Data Collection Software Version 2.1-RC13*, Bruker AXS, Delft, Holanda (2006).
6. Cryopad, *Remote monitoring and control, Version 1.451*, Oxford Cryosystems, Oxford, Reino Unido (2006.).
7. SAINT+, *Data Integration Engine v. 7.23a* © 1997-2005, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, EUA.
8. G. M. Sheldrick, *SADABS v.2.01*, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program 1998, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, EUA.
9. G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen (1997).

10. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A*, **64** (2008) 112.
11. J. C. G. Bünzli, G. R. Choppin, in *Lanthanides probes in life, Chemical and Earth sciences*, Elsevier, Nova Iorque (1989).
12. K. Ray, A. Shanzer, D. H. Waldeck, R. Naaman, *Physical Review B*, **60** (1999) 13347.
13. S. T. Frey, W. D. Horrocks, *Inorganica Chimica Acta*, **229** (1995) 383.
14. O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chemical Physics*, **282** (2002) 21.
15. L. D. Carlos, O. L. Malta, R. Q. Albuquerque, *Chemical Physics Letters*, **416** (2005) 238.
16. L. D. Carlos, A. L. L. Videira, *Journal of Chemical Physics*, **101** (1994) 8827.
17. C. K. Jørgensen, in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, **4** (1962) 73.
18. H. Brunner, T. Scheck, *Chemische Berichte-Recueil*, **125** (1992) 701.
19. W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chemische Berichte*, **127** (1994) 2373.
20. M. J. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chemistry of Materials*, **15** (2003) 2174.
21. R. G. Charles, A. Perrotto, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, **26** (1964) 373.
22. S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Chemistry of Materials*, **17** (2005) 5077.
23. M. J. Jia, W. R. Thiel, *Chemical Communicatins*, (2002) 2392.
24. S. Gago, Y. M. Zhang, A. M. Santos, K. Kohler, F. E. Kühn, J. A. Fernandes, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Microporous and Mesoporous Materials*, **76** (2004) 131.
25. C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, A. C. Fernandes, C. C. Romão, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *Journal of Materials Chemistry*, **12** (2002) 1735.

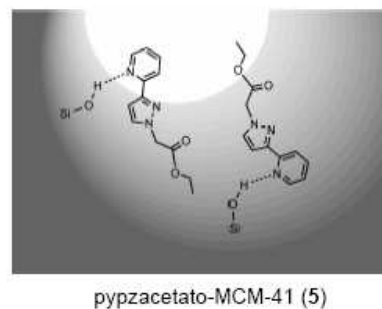
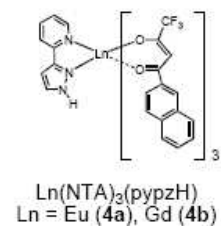
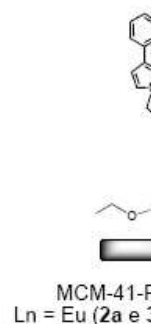
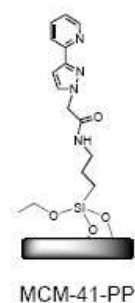
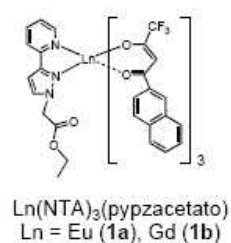
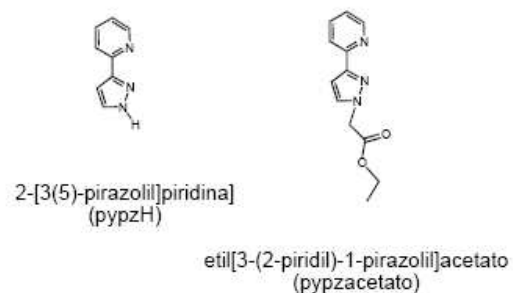
ANEXO 1

DOS COMPLEXOS

O E MATERIAIS

PRESENTADOS

PÍTULOS II E III



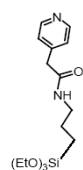
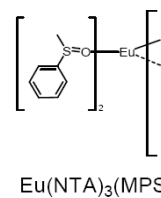
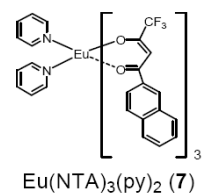
ANEXO 2

DOS COMPLEXOS

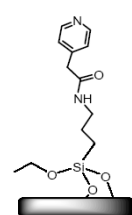
O E MATERIAIS

PRESENTADOS

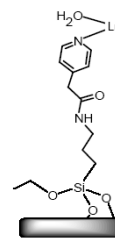
PÍTULOS IV E V



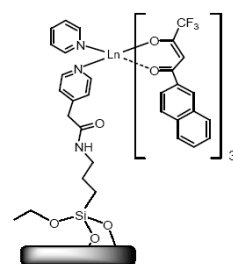
TESPIR (9')



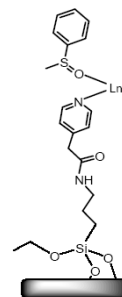
MCM-41-PIR (9)



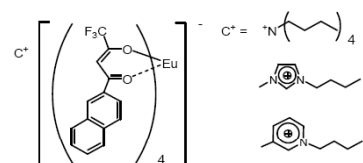
Ln(NTA)₃(H₂O)₂
Ln = Eu (10a)



Ln(NTA)₃(py)(MCM-41-PIR)
Ln = Eu (11a), Gd (11b)



Ln(NTA)₃(MPSO)
Ln = Eu (12a)

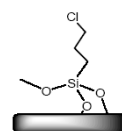


[NB

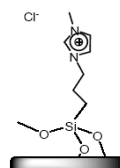
[C₄r

[C₄r

Ln(l

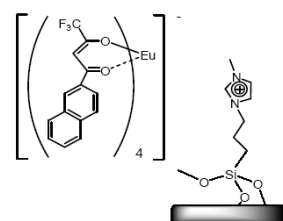


MCM-41-Clpropilo (16)



MCM-41-C₃mim (17)

C₃



MCM-41-C₃mim/Eu(NTA)₄ (18)